NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

P. HAUTEFEUILLE.

1863-1890.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1890

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

P. HAUTEFEUILLE.

1865-1890.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1890

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

P. HAUTEFEUILLE.

1863-1890.

PREMIÈRE PARTIE.

SYNTHÈSES MINÉRALOGIQUES.

REPRODUCTION DES MINÉRAUX TITANIFÈRES.

Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. IV, p. 129.

Pour satisfaire, au moins en partie, aux conditions qui rendent les synthèses minérales utilisables dans les spéculations des géologues, j'ai réalisé simultanément ou successivement la reproduction d'espèces minéralogiques associées dans un même gisement et renfermant toutes un élément commun, l'acide titanique.

J'ai multiplié les procédés chimiques au moyen desquels on transforme l'acide titanique libre ou combiné en minéraux véritables. J'ai

classé et comparé ces procédés; les plus intéressants sont ceux qui, en utilisant les réactions présumées de la nature, n'emploient comme réactifs que les substances les plus répandues. Je me suis servi de préférence, pour minéraliser cet acide et transformer les minéraux titanifères les uns dans les autres, des substances communes des gîtes métallifères et des émanations volcaniques. Le fluorure de calcium, l'acide chlorhydrique et la vapeur d'eau suffisent pour préparer toutes les variétés connues des espèces minérales appartenant à la famille des titanides. Dans mes recherches synthétiques sur ce groupe de minéraux (comme généralement dans tous mes essais de minéralisation), j'ai tiré parti de l'étude des cristaux préparés dans des conditions très différentes de celles qui ont présidé à leur formation dans les roches ou dans les filons; car c'est en s'écartant volontairement des conditions de la production naturelle que l'on peut obtenir des données réellement nouvelles sur la structure intime des cristaux et multiplier le nombre des corps polymorphes.

Reproduction du rutile.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LVII, p. 148.

J'ai préparé artificiellement les variétés les plus remarquables du rutile à l'aide de l'acide chlorhydrique, que l'on sait exister dans les fumerolles à l'état sec et à l'état humide.

H. Sainte-Claire Deville ayant prouvé que cet hydracide transforme à haute température l'acide titanique amorphe en petits cristaux quadratiques, je n'ai eu qu'à varier les conditions accessoires qui président à la formation du chlorure de titane et à sa décomposition par la vapeur d'eau pour reproduire des cristaux mesurables appartenant aux variétés suivantes :

1° Le rutile aciculaire, identique à celui qu'on rencontre engagé dans le quartz hyalin; ce rutile est obtenu à volonté en cristaux jaunes ou bleus;

2° Le rutile laminaire, tel qu'on le rencontre à New-Jersey;

3° La sagénite de Saussure.

Reproduction du rutile maclé de Grave's Mountain.

Annales de l'École Normale, 2e série, t. IX, p. 373.

L'acide titanique amorphe, chauffé à une température voisine de 1000° dans un bain de tungstate de soude, est attaqué par ce sel et l'on constate, après plusieurs heures d'action du tungstate, la formation de petits prismes colorés en bleu par le sesquioxyde de titane. Ces cristaux prismatiques sont des édifices cristallins complexes présentant sur leurs pans les stries en zigzag de la macle décrite par G. Rose.

Préparation d'un acide titanique cristallisé d'un beau rouge.

Annales de l'École Normale, 2e série, t. IX. p. 375.

J'ai préparé des aiguilles d'acide titanique de couleur rouge, à l'aide des vanadates alcalins.

Il n'est point à ma connaissance que cette remarquable variété de rutile ait été obtenue par quelque autre procédé.

Reproduction de la brookite et de l'arkansite.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LVII, p. 150.

M. Daubrée a reproduit la brookite en décomposant le chlorure de titane par la vapeur d'eau.

Je suis également parvenu à faire cristalliser l'acide titanique sous la forme caractéristique du titane brookite. L'acide chlorhydrique gazeux qui, en passant sur du fluorure de calcium chauffé, s'est chargé d'acide fluorhydrique, est le meilleur agent minéralisateur de cette espèce. Je l'ai, du reste, préparée également en décomposant le fluorure de titane par la vapeur d'eau, avec la précaution essentielle d'effectuer le mélange des vapeurs à une température de 900° environ. J'ai pu, en variant les conditions de la décomposition, préparer la brookite lamelliforme, l'arkansite des États-Unis et la brookite de

l'Oural. Les trois variétés artificielles possèdent la densité caractéristique de l'acide titanique trimétrique.

Reproduction de l'anatase.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LIX, p. 188; t. CX, p. 1038.

Le fluorure de titane, quel que soit le procédé employé pour le préparer, est décomposé par l'eau en vapeur, et le produit fixe obtenu est l'acide titanique. J'ai démontré que cette décomposition, qui fournit tantôt des cristaux de rutile, tantôt des cristaux de brookite, peut également donner des cristaux de titane anatase. Lorsque le mélange des vapeurs se fait dans un tube de platine maintenu à 800° environ, l'acide titanique formé, chimiquement pur, a la densité de l'anatase et la forme caractéristique de cette espèce.

En faisant passer de l'acide chlorhydrique chargé de vapeurs de fluorure de titane sur une argile très fissurée et incomplètement desséchée, qu'on porte lentement à la température de 800°, on obtient, d'après mes expériences, des octaèdres isolés ou réunis en druse dans les anfractuosités du bloc d'argile. La dimension et la perfection de forme des cristaux ainsi obtenus montrent, d'une façon saisissante, qu'on peut reproduire par la voie sèche les espèces minérales avec une fidélité qui ne laisse rien à désirer. La lenteur de l'accroissement des cristaux est le seul obstacle invincible à la préparation d'échantillons de collection. La formation de l'anatase aux dépens du fluorure titanique dans les fissures de l'argile présente peut-être le plus remarquable exemple du parti qu'on peut tirer de l'emploi des agents minéralisateurs gazeux; car les cristaux obtenus dans ces conditions rappellent, vus à la loupe, les beaux échantillons du Saint-Gothard.

On obtient d'ailleurs à volonté l'anatase en cristaux bleus ou en cristaux incolores.

La nature de l'anatase a été fort discutée par les minéralogistes. Berzelius, tout en donnant l'anatase comme une troisième forme de l'acide titanique, émit l'opinion que ce minéral pouvait être une épigénie d'oxyde bleu de titane. La synthèse de l'anatase incolore, réalisée dans un gaz oxydant, établit que le titane y existe, dès que ce

corps prend l'état solide, à son plus haut degré d'oxydation, et que la coloration bleue ordinaire à ce minéral tient à la réduction facile de l'acide titanique au moment où il prend cette forme.

Nous avons constaté récemment, M. Perrey et moi, que l'acide titanique amorphe chauffé à 600°, dans un courant lent d'acide chlorhydrique possédant une pression supérieure à 2^{atm}, subit une volatilisation apparente qui donne de petits cristaux d'anatase.

Reproduction du sphène et de la greenovite.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LIX, p. 698.

J'ai constaté que l'acide titanique amorphe, chauffé au rouge avec de la silice et du chlorure de calcium (produit de la décomposition du spath fluor par l'acide chlorhydrique), se minéralise très rapidement, et qu'il se forme un silicotitanate de chaux identique avec l'espèce naturelle appelée *sphène*.

L'acide titanique cristallisé ne résiste pas non plus à l'action de ce réactif : le rutile est rongé, et des cristaux de silicotitanate, quelquefois très nets et très brillants, s'y incrustent en grand nombre. J'ai préparé la greenovite en ajoutant au mélange minéralisateur un peu de chlorure de manganèse.

Enfin, en opérant au contact du charbon et dans une amosphère réductrice, j'ai obtenu un sphène coloré en violet améthyste par le sesquioxyde de titane.

Reproduction de la perowskite.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LIX, p. 732.

La vapeur d'eau détruit le sphène contenu dans du chlorure de calcium en fusion et détermine la formation d'un nouveau minéral, de constitution plus simple, le titanate de chaux, connu sous le nom de *perowskite*.

Après avoir obtenu cette espèce minérale comme produit de la décomposition du sphène, j'ai dû chercher à la produire en l'absence de

la silice, pour éliminer cette matière étrangère à sa constitution, qui, pouvant être entraînée lors de la cristallisation, jouait peut-être un rôle dans les anomalies optiques communes aux cristaux naturels et artificiels. Le chlorure de calcium, additionné d'une quantité suffisante de chaux vive, attaque l'acide titanique au rouge vif et, après refroidissement, l'oxychlorure de calcium contient du titanate de chaux. Une chauffe rapide fournit des cristaux de perowskite très petits, mais d'une parfaite homogénéité. Il est facile de les nourrir en prolongeant la durée de l'expérience, mais ils sont alors striés, fragiles, et ceux mêmes qui ont conservé une enveloppe régulière, examinés dans la lumière polarisée, présentent des plages rectangulaires juxtaposées, diversement colorées, comme les cristaux naturels de cette espèce.

ÉTUDES SUR LA CRISTALLISATION DE LA SILICE.

Bulletin de la Société minéralogique de France, avril 1878. — Bulletin de la Société philomathique de Paris, 7e série, t. II, p. 123.

Les faits qui touchent à l'histoire de la silice ayant un intérêt exceptionnel pour le minéralogiste, j'ai expérimenté toutes les réactions chimiques qui m'ont paru propres à donner ce corps à l'état cristallisé. Mes expériences avec les tungstates alcalins sont les seules achevées; elles établissent que la silice peut cristalliser par la voie sèche et passer à l'état de quartz identique au quartz des filons, ou à l'état de tridymite, espèce nouvelle découverte dans des trachytes par vom Rath et déjà reproduite par G. Rose.

Reproduction de la tridymite.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXVI, p. 1133.

La silice amorphe, maintenue à la température de la fusion de l'argent dans du tungstate de soude, cristallise. Les cristaux que j'ai préparés ainsi présentent les caractères cristallographiques et optiques de la tridymite. La densité des cristaux artificiels est égale à celle de la tridymite, donnée par vom Rath.

Reproduction du quartz.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXVI, p. 1194.

L'agent minéralisateur que j'emploie pour préparer le quartz est encore le tungstate de soude. Ce sel, fondu et maintenu à 750° environ, transforme à la longue la silice amorphe, ainsi que la tridymite, en doubles pyramides hexagonales ayant tous les caractères du quartz.

Les faces observées sur ces cristaux répondent aux symboles p, $e^{\frac{1}{2}}$, e^5, e^4, e^2 et x.

Les faces les plus développées sont celles des deux rhomboèdres e^5, e^4 ; la double pyramide hexagonale produite par la combinaison de ces deux formes a une hauteur double de la pyramide $pe^{\frac{1}{2}}$.

Je noterai que quelques cristaux portent des facettes plagiédrales et que l'on peut obtenir des pyramides extrêmement aiguës, qui rappellent la forme du quartz en obélisque de Chamonix.

Ces cristaux ont d'ailleurs la densité du quartz et sont très fortement biréfringents.

En 1888, dans un travail fait en commun avec M. Perrey, nous avons obtenu, en utilisant comme agent minéralisateur le vanadate de lithine, des cristaux de quartz qui possédaient exactement le facies des cristaux des roches métamorphiques.

Nouveaux faits pour servir à l'histoire de la silice.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XCIII, p. 686.
Société minéralogique de Paris, t. XIII, p. 141.

La tridymite est presque impossible à obtenir à l'aide des chlorures de potassium ou de sodium, tandis que les chlorures de calcium et de magnésium déterminent aisément la cristallisation de cette espèce associée à un silicate de chaux ou de magnésie. Le chlorure de lithium, d'après les observations de M. Margottet et les miennes, fournit simultanément de la tridymite et des silicates de lithine. Nous avons fait connaître la façon dont s'opèrent ces cristallisations multiples en mettant en évidence le rôle des oxychlorures dissous dans les chlorures.

Nous avons constaté que la silice pouvait prendre la forme du quartz dans le chlorure de lithium en fusion, comme dans le tungstate de soude, et même entre des limites de température plus étendues. Le tungstate de lithine présente la même propriété, très propre à mettre en évidence le rôle réel, quoique secondaire, de la nature du dissolvant apparent ou du milieu sur la forme cristalline des corps dimorphes.

J'ai constaté que le fluorure de potassium peut aussi transformer en tridymite la silice amorphe. Les lamelles maclées obtenues dans ce réactif sont souvent assez épaisses pour ne présenter ni gouttière, ni angles rentrants. Elles prennent naissance toutes les fois qu'on élève graduellement la température d'un mélange de silice et de fluosilicate de potasse jusqu'à décomposition complète, mais très lente, de ce sel en fluorure de silicium et fluorure de potassium.

La silice pure paraît, sous l'action des sulfates alcalins en fusion, donner quelques rares cristallites. En présence d'une quantité même très petite de sulfate de glucine ou de sulfate de magnésie, elle se transforme totalement en fines aiguilles, qui se groupent en grand nombre, rayonnant autour d'un centre commun de manière à figurer des globules.

REPRODUCTION DES SILICATES ALUMINEUX.

Bulletin de la Société philomathique de Paris, 7e série, t. II, p. 62.

Avant mes recherches sur la reproduction de l'albite et sur celle de l'orthose, publiées en 1877, on ne connaissait pas de méthode générale qui permît d'obtenir les silicates alumineux plus ou moins acides sous forme de cristaux bien caractérisés. La rencontre de cristaux d'orthose dans la partie supérieure de certains fourneaux à cuivre indiquait nettement la possibilité de préparer cette espèce par la voie sèche; mais, comme on n'a pu jusqu'ici imiter les procédés qui ont apporté par sublimation de tels cristaux à côté de blende cristallisée, cette reproduction accidentelle n'avait rien révélé de positif touchant les conditions qu'il faut réaliser pour obtenir les silicates alumineux sous les formes naturelles.

Les silicates feldspathiques, en effet, fondent facilement, surtout dans les milieux dont la composition convient à leur formation, et une tem-

pérature élevée, loin de favoriser la production de beaucoup de minéraux, les détruit presque tous, faisant passer ceux qui nous occupent à l'état d'émail, que, avant les expériences de MM. Fouqué et Michel-Lévy, on ne savait pas dévitrifier. Dans mes expériences, la cristallisation est le résultat final de formations et de destructions successives s'accomplissant au-dessous du point de fusion du minéral qu'il s'agit de préparer. J'obtiens les silicates alumineux acides, c'est-à-dire l'orthose et l'albite, en maintenant en présence les éléments de ces silicates avec certains sels fondus. Les sels que j'ai le plus souvent employés sont les tungstates, les vanadates et les phosphates.

Reproduction de l'albite.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXIV, p. 1301.

J'ai obtenu l'albite en portant au rouge sombre un mélange d'acide tungstique et d'un silico-aluminate de soude très alcalin. L'acide tungstique s'empare d'une partie de l'alcali et, si les poids de la silice et de l'alumine sont entre eux dans des rapports convenables, le silico-aluminate de soude, que l'acide tungstique ne décompose plus, quel que soit l'excès de cet acide, contient exactement la même quantité de soude que l'albite naturelle. Le produit de la réaction a une composition constante et il est entièrement cristallisé. Ce mode de préparation peut être remplacé par un autre plus intéressant et plus propre à mettre en évidence les propriétés minéralisatrices des tungstates. En effet, la silice et l'alumine n'ont pas besoin d'être, au préalable, combinées avec la soude : un mélange de 6 équivalents de silice et 1 équivalent d'alumine, imprégné d'une petite quantité de tungstate de soude et maintenu pendant plusieurs jours au rouge sombre, se transforme intégralement en un silico-aluminate de soude cristallisé.

J'ai montré que l'on obtient ainsi un contrôle rigoureux de la composition de l'albite, le moindre écart dans le dosage de la silice entraînant la formation de tridymite ou d'oligoclase.

Les cristaux d'albite artificielle appartiennent au type triclinique et ne peuvent être distingués des cristaux naturels par aucune de leurs propriétés cristallographiques ou optiques.

Ils sont presque tous constitués par des lames hémitropes; c'est là encore un trait de ressemblance avec les cristaux naturels, mais ils sont généralement maclés suivant une loi qu'on observe rarement sur eux-ci.

Reproduction de l'orthose.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXV, p. 952.

J'ai préparé l'orthose en portant à une température comprise entre 900° et 1000° un mélange d'acide tungstique et d'un silico-aluminate de potasse très alcalin, contenant 1 équivalent d'alumine pour 6 équivalents de silice. L'acide tungstique forme du tungstate de potasse aux dépens d'une partie de l'alcali du silico-aluminate, qui se trouve ainsi ramené à la composition de l'orthose et cristallise comme s'il était soluble dans le tungstate alcalin.

Un mélange de silice et d'alumine est minéralisé à une température élevée par le tungstate de potasse. Il se produit deux espèces minérales bien caractérisées, la tridymite et l'orthose, associées à un silicate alumineux basique sans action régulière sur la lumière polarisée. Si la silice et l'alumine contenues dans le mélange sont exactement dosées, la tridymite et le silicate basique ne tardent pas à disparaître; leurs éléments concourent à l'accroissement des cristaux d'orthose.

Les cristaux d'orthose artificiel appartiennent au type monoclinique; ils sont rarement maclés. Leur forme dominante varie un peu avec la température à laquelle s'est effectuée la cristallisation; à la température de la fusion de l'argent, les faces m, p et a^1 sont les seules bien développées; à 900°, outre les faces m, p et a^1, les cristaux portent tous les faces $b^{\frac{1}{4}}$, non encore signalées dans les cristaux de cette espèce.

Les axes optiques sont compris dans le plan de symétrie de l'orthose artificiel. Les cristaux sont donc déformés à la façon de l'orthose de certaines roches volcaniques.

Une telle reproduction, réalisée dans des conditions physiques et chimiques qui ne diffèrent des conditions propres à la production de

l'albite que par la substitution de la potasse à la soude dans le sel en fusion, établit nettement que le pseudodimorphisme dans le groupe de silicates $\dot{R}\ddot{A}l Si^6$ est bien déterminé par la nature de l'alcali.

Reproduction simultanée de l'orthose et du quartz.

Annales de l'École Normale, 2e série, t. IX, p. 382.

J'ai constaté que les phosphates alcalins peuvent remplacer, comme agents minéralisateurs, les tungstates et les vanadates. Ils permettent d'obtenir simultanément de l'orthose et du quartz, si l'on abaisse la température des réactions par l'addition d'une substance fluorée.

Les cristaux d'orthose que l'on obtient par les fluophosphates sont tous maclés suivant la loi propre aux cristaux de Carlsbad.

Reproduction de la leucite.

Annales de l'École Normale, 2e série, t. IX, p. 387.

La méthode que j'ai donnée pour effectuer les reproductions de l'orthose, de l'albite et de l'oligoclase se prête à la minéralisation de l'amphigène ou leucite, l'un des silico-aluminates naturels dont l'étude cristallographique a été reprise récemment par M. vom Rath et par M. Mallard.

Les cristaux que j'ai obtenus en minéralisant les éléments de ce silicate par le vanadate de potasse sont des pseudo-icositétraèdres mesurables, striés et maclés comme les cristaux de Frascati. L'étude des cristaux préparés dans le laboratoire confirme les dernières déterminations cristallographiques faites sur les cristaux naturels.

Reproduction de la néphéline.

Annales de l'École Normale, 2e série, t. IX, p. 395.

Obtenu par le vanadate de soude en fusion ignée, ce silicate est en prismes hexagonaux, sans modification aucune.

Reproduction de la pétalite.

Annales de l'École Normale, 2e série, t. IX, p. 396.

On peut préparer la pétalite par voie d'échanges chimiques, à la température de la fusion de l'argent, en chauffant ses éléments : silice, alumine et lithine, avec du vanadate de lithine. Les cristaux de cette espèce sont toujours très imparfaits, mais leur synthèse donne un contrôle de la composition de la pétalite ou castor.

Les rapports entre les quantités d'oxygène des éléments constituants de ce silicate sont ceux admis par Berzélius, 1 : 4 : 20, à la suite de ses analyses de la pétalite d'Utö.

Reproduction des micas.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. CIV, p. 508.

L'étude des combinaisons complexes qui prennent naissance au sein des scories fluorées maintenues en fusion pâteuse m'a permis d'établir que ce milieu est un minéralisateur puissant.

Il peut, en effet, fournir des minéraux variés, et notamment ceux qui comptent parmi leurs éléments le fluor et l'acide borique.

Dans une Note publiée avec M. Péan de Saint-Gilles, j'ai établi qu'un silicate fondu contenant de 3 à 4 pour 100 de fluor donne toute une série de silicates cristallisés et plus ou moins fluorés suivant la nature des bases et la température de la cristallisation.

Quelques-unes de ces espèces artificielles possèdent la composition et toutes les propriétés des micas.

Depuis leur publication, ces résultats ont été confirmés par M. de Kroustchoff dans son travail sur la synthèse de la biotite; M. Doelter, en fondant des silicates naturels avec des fluorures de sodium, de potassium ou de magnésium, a obtenu, outre le mica biotite, la muscovite, le phlogopite et la lépidolite.

Reproduction des pyroxènes et des péridots.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LIX, p. 732.

J'ai indiqué les conditions dans lesquelles certains chlorures, chauffés avec la silice, fournissent des pyroxènes et des péridots.

Reproduction de la vanadinite.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXII, p. 869.

J'ai obtenu par la voie sèche le chlorovanadate de plomb en aiguilles jaunes et transparentes. Ces cristaux ont la forme et la composition de la vanadinite.

Reproduction de la cymophane.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. CVI, p. 487.

Nous avons établi, M. Perrey et moi, qu'un mélange d'alumine et de glucine, chauffé avec un sulfure alcalin, donne naissance à une combinaison cristallisée qui possède la composition et les caractères de la cymophane.

La production de la cymophane par ce procédé permet également bien de déceler $\frac{1}{1000}$ de glucine dans l'alumine, ou d'éliminer de la glucine commerciale les dernières traces d'alumine.

Nous avons obtenu de la cymophane en fondant un mélange de glucine et de néphéline alumineuse.

Reproduction du zircon.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. CVII, p. 1000.

Nous avons montré, M. Perrey et moi, que le silicate de zircone peut cristalliser dans le bimolybdate de lithine fondu à 700°. Les cristaux

de zircon ainsi obtenus présentent les anomalies optiques des cristaux naturels.

Le bimolybdate de lithine exerce, sur les éléments du zircon, une action minéralisatrice si énergique, que ce sel est un très bon réactif microchimique du zircon.

On ne connaissait pour reproduire le zircon, que le procédé décrit par H. Sainte-Claire Deville et Caron, et basé sur l'emploi du fluorure de silicium.

Reproduction de la phénacite.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. CVI, p. 1800. — Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XX.

Un minéral qui n'avait pas encore été reproduit, la phénacite, s'obtient en très beaux cristaux par la lente décomposition d'un silicoglucinate de lithine dans le vanadate de lithine en fusion. Les cristaux, rhomboédriques ou hexagonaux suivant la température à laquelle ils se sont formés, possèdent tous les caractères de l'espèce naturelle. Ils sont transparents, mais colorés en vert plus ou moins foncé par une trace d'oxyde de vanadium, et peuvent s'obtenir associés : les cristaux rhomboédriques à du quartz hyalin, les cristaux prismatiques à de la tridymite.

On peut également préparer la phénacite en employant comme agent minéralisateur le bimolybdate de lithine additionné d'alumine, d'oxyde de fer ou de sesquioxyde de chrome. En l'absence de ces sesquioxydes, le bain minéralisateur reste stérile tant que l'on n'y sème pas un cristal de phénacite. Les cristaux préparés à l'aide du molybdate sont incolores, exempts d'alumine, d'oxyde de fer, de chrome, même lorsqu'ils se produisent simultanément avec l'émeraude chromifère ou ferrifère.

Les sulfates alcalins, fondus avec du sulfate de glucine et du sulfate de zinc, minéralisent la silice amorphe, et, parmi les produits cristallisés de la réaction, on trouve de la phénacite prismatique et un silicate de glucine $2SiO^2, 3Gl^2O$ non encore signalé dans le règne minéral.

Reproduction de l'emeraude.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. CVI, p. 1800. — Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XX.

L'action minéralisatrice des vanadates sur les éléments des silicates doubles d'alumine et de glucine est capricieuse, en raison de la facilité avec laquelle prend naissance la phénacite.

Le bimolybdate de lithine, en réagissant sur les éléments de l'émeraude au rouge très sombre, donne une combinaison lithique cristallisée en octaèdres, dans laquelle l'acide molybdique entre comme partie constituante. Mais ce composé se détruit tôt ou tard, suivant la température, en donnant de beaux cristaux prismatiques d'émeraude. Par l'addition d'oxyde de chrome au bimolybdate, on obtient l'émeraude verte; par l'addition d'oxyde de fer, de l'émeraude jaunâtre.

L'addition d'un protoxyde (chaux, magnésie ou oxyde de zinc) modifie les dimensions relatives du prisme. La magnésie détermine, en outre, un grand développement des faces h'.

Reproduction de la willémite.

Bulletin de la Société de Minéralogie, t. XIII, p. 141.

Le vanadate neutre de potasse, en réagissant vers 700° sur un mélange de silice et d'oxyde de zinc, donne de la willémite en longs prismes hexagonaux incolores ou nuancés de bleu.

Reproduction du corindon.

Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XXI.

J'ai établi, en 1864, que l'alumine est minéralisée par l'acide fluorhydrique gazeux. Les cristaux obtenus sont lamelliformes, comme ceux préparés antérieurement par Ebelmen et par Henri Sainte-Claire Deville.

On a toujours admis que l'acide chlorhydrique ne pouvait minéraliser l'alumine. Nous avons cependant obtenu, M. Perrey et moi, des

cristaux de corindon aux dépens de l'alumine chauffée à 600° dans l'acide chlorhydrique. Il nous a suffi, pour réaliser cette cristallisation, d'opérer sur de l'alumine non cuite, telle qu'on la prépare en décomposant l'oxalate d'alumine par une chaleur ménagée. Les cristaux obtenus avec de l'alumine chromifère non cuite possèdent la couleur et les formes du rubis oriental.

Lorsque l'on met l'alumine en liberté par l'action combinée de la chaleur et de l'acide chlorhydrique sur le sulfate de cette base, vers 700°, on trouve, disséminés dans l'alumine restée amorphe, de petits cristaux fusiformes de saphir blanc.

On voit donc que les procédés de synthèse du corindon donnent des cristaux d'autant plus semblables aux cristaux naturels qu'ils sont préparés à une température moins élevée.

Enfin, le procédé Gaudin, c'est-à-dire la calcination au rouge vif de l'alumine avec un sulfure alcalin, donne, si l'on ajoute à celui-ci un peu d'or métallique, des rhomboèdres basés d'un joli rose.

ESPÈCES NOUVELLES.

Perowskite de magnésie.

Annales de Chimie et de Physique, t. IV, p. 128.

En chauffant un mélange d'acide titanique, de chlorure de magnésium et de chlorhydrate d'ammoniaque, j'ai obtenu un titanate de magnésie cristallisé. La composition de ce titanate est analogue à celle du titanate de chaux appelé *perowskite*.

Titanates bibasiques.

Annales de Chimie et de Physique, t. IV, p. 129.

J'ai établi qu'il existe deux groupes de titanates correspondants aux groupes des silicates monobasiques et bibasiques.

La magnésie, qui forme indifféremment des pyroxènes et des péridots, donne facilement un titanate monobasique ou perowskite de magnésie et un titanate bibasique.

Le titanate bibasique de magnésie se présente en très beaux octaèdres réguliers incolores et transparents.

Les oxydes de fer et de manganèse forment, comme la magnésie, des titanates bibasiques cristallisés.

Silicotitanates de soude.

Annales de l'École Normale, 2e série, t. IX, p. 401.

Les silicotitanates cristallisés ont été préparés à l'aide du tungstate de soude.

Les quantités d'oxygène des éléments : soude, acide titanique et silice sont entre elles dans les rapports 1 : 5 : 4 et 1 : 4 : 6.

Le groupe des silicotitanates s'annonce comme très riche en espèces.

Wagnérite du vanadium.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXVII, p. 896.

Le seul chlorovanadate connu appartient, par sa composition et sa forme cristalline, au groupe des apatites.

J'ai pu préparer un chlorovanadate de chaux appartenant par sa composition au groupe des wagnérites et nettement isomorphe avec la wagnérite de chaux et la wagnérite de magnésie.

Silicates de lithine.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XCIII, p. 686.

Dans un travail sur le chlorure de lithium envisagé comme agent minéralisateur, j'ai, avec M. Margottet, décrit trois nouveaux silicates de lithine : le péridot et l'hypersthène de cette base et un silicate très acide $5SiO^2,LiO$, qu'on doit s'attendre à rencontrer dans les roches; il

est remarquable par sa résistance aux réactifs, par ses caractères physiques et cristallographiques.

Leucite ferrique et orthose ferrique.

Annales de l'École Normale, 2e série, t. IX, p. 392. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. CVII, p. 1150.

Le silicate alumineux $4SiO^2, Fe^2O^3, KO$ n'a pas encore été rencontré dans les roches; je l'ai obtenu en faisant agir du vanadate de potasse en fusion sur un mélange de silice et de sesquioxyde de fer. Le sesquioxyde de fer peut donc remplacer la totalité de l'alumine dans la leucite $4SiO^2, Al^2O^3, KO$. Les cristaux du nouveau silicate présentent d'ailleurs toutes les particularités observées sur les cristaux de leucite des volcans, et même celles des formes cristallitiques obtenues par MM. Fouqué et Michel-Lévy. Mais, contrairement à ce que ces savants ont observé pour la leucite formée pendant le recuit d'une masse vitreuse, l'espèce nouvelle revêt une forme pseudo-régulière avant de constituer des groupes étoilés.

Le vanadate de potasse minéralise également les éléments d'un silicate de sesquioxyde de fer et de potasse correspondant à l'orthose. Ce silicate, d'un jaune ambré, possède exactement la composition, les caractères cristallographiques et optiques d'un feldspath et notamment les macles suivantes : la macle de Carlsbad, celle de Manebach, la macle de Baveno simple ou double.

Silicate de sesquioxyde de cobalt et de potasse.

Bulletin de la Société de Minéralogie, t. XIII, p. 141.

Les silicates de sesquioxyde de cobalt et de potasse cristallisés se préparent à l'aide du vanadate de potasse. Leur forme est celle de l'icositétraèdre a^2. Ils semblent aussi nombreux que les silicoglucinates de potasse et sont tous d'un beau bleu de smalt. La composition de celui que l'on obtient le plus facilement répond à la formule

$$10SiO^2, Co^2O^3, 2(Co, K)O.$$

Ces silicates, dans lesquels une partie de l'alcali est remplacée par du protoxyde de cobalt, se rangent, par leur composition et leur forme, à côté des leucites gluciniques.

MINÉRAUX LITHIQUES DE LA SÉRIE LEUCITIQUE.

Annales de l'École Normale, 2e série, t. IX, p. 396.

J'ai reconnu que le vanadate de lithine minéralise au rouge sombre la lithine, l'alumine et la silice dans les rapports où ces éléments se trouvent combinés dans la pétalite et aussi dans deux autres rapports, savoir :

$$LiO, Al^2O^3, 6SiO^2 \quad \text{et} \quad LiO, Al^2O^3, 5SiO^2.$$

Le tungstate de lithine ne peut remplacer le vanadate de cette base que dans l'une de ces deux préparations, car le tungstate jouit de la propriété de ramener tous les silico-aluminates de lithine à un type unique, celui qui contient 1 équivalent d'aluminate de lithine pour 6 équivalents de silice.

Les deux espèces nouvelles, dont nous venons de donner la composition s'obtiennent en beaux cristaux mesurables. Différentes l'une de l'autre par les proportions relatives de leurs éléments, elles offrent un nouvel exemple d'isomorphisme géométrique, analogue à celui qu'on observe entre les feldspaths tricliniques. La similitude de forme n'entraîne pas l'égalité des constantes optiques, car le silicate $LiO, Al^2O^3, 5SiO^2$ est le seul qui possède une double réfraction énergique.

Ces deux silicates ne sont encore que des produits de laboratoire, mais on peut espérer les découvrir dans les roches qui contiennent la pétalite et les micas lithiques.

Néphéline lithique.

Bulletin de la Société Minéralogique, t. XIII, p. 141.

A l'aide du vanadate de lithine, j'ai préparé des cristaux rhomboédriques dont la composition est représentée par la formule

$$2SiO^2, Al^2O^3, LiO.$$

Silicoglucinates de potasse.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. CVII, p. 786.

Le vanadate de potasse fondu, en réagissant sur un mélange de silice et de glucine, donne, quelques minutes après le commencement de l'expérience, des icositétraèdres a^2. Ces cristaux, d'abord très petits, s'accroissent lentement par dépôt de couches concentriques aux dépens des matières amorphes.

L'analyse immédiate des produits de cette minéralisation a mis en évidence l'existence de deux séries de silicoglucinates de potasse isomorphes, dans lesquelles le rapport en équivalents de la glucine à la potasse est $\frac{1}{2}$ ou 1.

Le degré de saturation des bases subit lui-même des variations dans ces produits : il existe deux types dans lesquels le rapport en équivalents entre la silice et la potasse est $\frac{5}{1}$ ou $\frac{4}{1}$.

La composition des silicoglucinates de potasse peut donc être rapportée à l'une des formules

$$5SiO^2, \tfrac{1}{2}Gl^2O^3, KO \quad \text{et} \quad 5SiO^2, Gl^2O^3, KO,$$
$$4SiO^2, \tfrac{1}{2}Gl^2O^3, KO \quad \text{et} \quad 4SiO^2, Gl^2O^3, KO.$$

Ce dernier silicate $4SiO^2, Gl^2O^3, KO$, analogue de la leucite aluminique, n'a pu être préparé exempt de tout mélange par le vanadate de potasse. Mais il a été obtenu par fusion des éléments, suivie de recuit. Les quatre leucites gluciniques cristallisent simultanément à la façon des plagioclases.

Silicoglucinates de soude.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. CX, p. 341.

Le vanadate de soude jouit de la propriété de minéraliser entre 700° et 800° cinq silicoglucinates qui, d'après le rapport existant entre la glucine et la soude, peuvent être classés de la façon suivante : une espèce hexagonale isomorphe avec la néphéline, toujours colorée en bleu par des traces d'oxyde de vanadium et présentant à l'analyse la composition $3SiO^2, Gl^2O^3, NaO$; une espèce présentant la composition

d'une albite glucinique $6SiO^2, Gl^2O^3, NaO$; une espèce orthorhombique contenant $21SiO^2, 3Gl^2O^3, 2NaO$; deux espèces pseudo-hexagonales contenant $15SiO^2, 2Gl^2O^3, 3NaO$ ou $18SiO^2, 2Gl^2O^3, 3NaO$; à l'aide du tungstate de soude, j'ai obtenu ces deux derniers silicates bien exempts de mélange avec les autres silicoglucinates de soude.

Quant à la néphéline glucinique $2SiO^2, Gl^2O^3, NaO$, je l'ai obtenue par fusion des éléments, suivie de recuit. La mélilite glucinique $6SiO^2, Gl^2O^3, 2NaO, CaO, MgO$ cristallise aussi lorsque l'on recuit un verre rendu homogène par fusion à température élevée.

Silicate de magnésie.

Bulletin de la Société minéralogique, t. XIII, p. 141.

L'emploi du vanadate de potasse permet de préparer un silicate magnésien en beaux cristaux hexagonaux. On ne connaît aucun minéral qui puisse lui être comparé, car il contient 2 équivalents de silice pour 1 équivalent de magnésie.

PHOSPHATES DE SILICE.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XCVI, p. 1052; t. XCIX, p. 789; t. CIV, p. 111.

Nous avons constaté, M. Margottet et moi, que l'acide phosphorique trihydraté peut dissoudre environ 5 pour 100 de son poids de silice. La dissolution n'est pas stable : sous l'action de la chaleur elle laisse déposer lentement, à la température de 125°, un phosphate de silice hydraté ayant pour formule

$$2PhO^5, SiO^2, 4HO.$$

Ce composé est cristallisé et se dissout sans résidu dans l'eau refroidie à 0°.

A une température assez élevée pour déshydrater rapidement l'acide phosphorique, la dissolution fournit un phosphate de silice anhydre, insoluble dans l'eau, répondant à la formule

$$PhO^5, SiO^2.$$

Ce composé cristallise sous quatre formes incompatibles entre elles et constituant, par conséquent, quatre espèces chimiques.

Phosphates d'acide titanique, de zircone et d'acide stannique.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. CII, p. 1017.

L'acide phosphorique trihydraté dissout les hydrates d'acide titanique, de zircone et d'acide stannique, moins abondamment toutefois qu'il ne dissout la silice dans les mêmes conditions.

La déshydratation des dissolutions fournit toujours des cristaux octaédriques sans action sur la lumière polarisée. Avec la forme, ces phosphates possèdent aussi la formule atomique du phosphate de silice octaédrique PhO^5, SiO^2.

PHOSPHATES DES SESQUIOXYDES.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XCVI, p. 849 et 1142.

A l'aide de l'acide phosphorique pur ou contenant une faible proportion de potasse, de soude ou d'oxyde d'argent, j'ai préparé par la voie sèche, au-dessus de 200°, plusieurs phosphates d'alumine, de sesquioxyde de fer, de chrome et d'urane cristallisés et anhydres.

Les cristaux de phosphate d'alumine formés aux dépens du corindon sont cubiques et répondent à la formule

$$Al^2O^3, 3PhO^5.$$

Les cristaux de phosphate d'alumine formés aux dépens de la topaze, minéral très facile à attaquer par l'acide phosphorique, sont tétraédriques.

La forme des phosphates colorés est une forme limite voisine du cube. L'introduction d'un élément isomorphe dans le cristal a pour résultat une modification de sa forme, qui devient hémiédrique, et un changement de ses propriétés optiques.

Les propriétés des phosphates hydratés des sesquioxydes et le polymorphisme des phosphates anhydres seront étudiés dans une Note spéciale.

CRISTALLOGRAPHIE.

Observations cristallographiques sur une variété de blende.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XCIII, p. 774.

Mes recherches ont porté sur la blende zonée, variété dans laquelle des séries de bandes alternantes, de couleurs différentes, sont normales à l'un des axes ternaires du cube. J'ai montré que deux bandes contiguës, de couleurs différentes et de compositions chimiques non identiques, constituent un cristal maclé à la façon du rhombododécaèdre transposé d'Haüy. Trois seulement des douze clivages des deux rhombododécaèdres associés sont communs aux deux bandes : ce sont les clivages parallèles à l'axe ternaire perpendiculaire au plan de jonction des deux bandes.

Cet axe ternaire correspond à un axe d'élasticité et probablement à un axe optique. L'examen dans la lumière polarisée de lames minces, parallèles à l'un des trois clivages communs à deux bandes contiguës, montre, en outre, qu'il y a dans la blende zonée des lamelles hémitropes perpendiculaires aux trois autres axes ternaires. Des quatre systèmes de lamelles, l'un d'eux, celui qui est perpendiculaire à l'axe de transposition, règle, dans la blende zonée, les directions des clivages communs et l'azimut d'extinction des plages les plus étendues.

J'ai pensé pouvoir conclure de mes observations sur la blende zonée que cette variété possède probablement une symétrie rhomboédrique, et qu'elle établit ainsi le passage entre la blende ordinaire et la blende cadmifère déjà rattachée à la wurtzite.

Si l'on maintient plusieurs heures la blende zonée à une température très élevée, les diverses lamelles hémitropes disparaissent; car il ne subsiste qu'une seule orientation optique, et c'est celle qui correspond à l'axe ternaire, perpendiculaire aux bandes. L'action sur la lumière polarisée devient, en même temps, plus énergique et se rapproche de celle qu'exerce la wurtzite.

Quant aux variétés de blende qui sont isotropes, l'action d'une haute température les modifie; *elles perdent, comme la blende zonée, la propriété de se laisser cliver; mais elles n'acquièrent pas la propriété d'agir sur la lumière polarisée.* Les quatre systèmes de lamelles hémitropes perpendiculaires à chacun des axes ternaires reconnus dans la blende zonée doivent être dans la blende isotrope symétriquement distribués et formés d'un même nombre de lamelles de même épaisseur. La transformation des lamelles de blende en lamelles de wurtzite se fait sans changement dans l'orientation des axes d'élasticité optique des lamelles contiguës : la structure hémitropique de ces variétés de blende se retrouve dans la wurtzite isotrope qui en dérive par l'action de la chaleur.

La structure intime du sulfure de zinc est donc la même avant et après calcination suivie d'un long recuit, et le changement de la blende pseudo-cubique en wurtzite s'effectue sans que ce sulfure passe par une forme cubique, stable seulement à une température très élevée.

Sur la cristallisation de la greenockite et de la wurtzite.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XCII, p. 824.

Les cristaux de greenockite qui prennent naissance dans des conditions favorables à la volatilisation apparente du sulfure de cadmium offrent, comme les cristaux naturels, un bel exemple d'hémimorphisme.

Les cristaux de wurtzite obtenus par la volatilisation apparente du sulfure de zinc sont également hémimorphes. La dissymétrie des deux extrémités des prismes de cette espèce est fréquemment masquée par la juxtaposition bout à bout de plusieurs prismes. Ce mode de groupement fournit des blendes hexagonales zonées possédant une structure analogue à celle de la blende zonée naturelle.

Sur la cristallisation de la glucine.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. CVI, p. 487. — Bulletin de la Société minéralogique, t. XIII, p. 147.

La glucine cristallisée offre aussi un exemple d'hémimorphisme,

particularité cristallographique qui n'avait pas été signalée sur les cristaux de cette espèce.

La forme dominante des cristaux de glucine est une pyramide simple à six faces isoscèles, lorsque ces cristaux ont été obtenus pendant le refroidissement d'une leucite glucinique fondue en présence d'une petite quantité de glucine.

Leur forme dominante est celle d'un prisme hexagonal modifié par la substitution de facettes aux arêtes de l'une de ses bases, ou celle d'un tronc de pyramide aiguë, suivant que les cristaux ont pris naissance au rouge naissant ou au rouge vif au sein d'un sulfure alcalin.

Sur la structure des émeraudes de synthèse.

Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XX.

La forme dominante des émeraudes de synthèse est le prisme hexagonal. Le remplacement partiel de l'alumine ou de la glucine par une autre base affecte les propriétés optiques de l'émeraude et se traduit par la présence de facettes sur les arêtes *h* ou sur les angles *a*. De plus, dans l'émeraude très chargée de sesquioxyde de chrome, la complexité de structure s'accuse, et le cristal se montre formé au moins de trois prismes orthorhombiques, maclés une ou plusieurs fois suivant un plan incliné de 0°15′ environ sur la base *p*.

Observations sur la cristallogénie de quelques silicates.

Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XX.

Sursaturation et cristaux-enveloppes. — La production et l'accroissement des cristaux dans les milieux minéralisateurs liquides semblent indiquer que, dans quelques cas, ces milieux se comportent comme des dissolutions sursaturées.

La reproduction simultanée de l'émeraude et de la phénacite dans le bimolybdate de lithine en fusion a permis de reconnaître que le bain minéralisateur peut rester longtemps stérile pour l'émeraude et indéfiniment stérile pour la phénacite, pourvu que la température reste infé-

rieure à 800°. Il suffit, pour provoquer la production de la phénacite, de semer quelques cristaux colorés de cette espèce, préparés à l'aide du vanadate de lithine. Dans la masse des cristaux incolores ainsi obtenus, on retrouve, régulièrement développés et reconnaissables à leur noyau coloré enfermé sous une enveloppe incolore, les cristaux qui ont servi à l'ensemencement.

Cristallisation simultanée de silicates de composition différente. — Certaines cristallisations, effectuées dans le vanadate de soude, donnent des prismes hexagonaux d'une homogénéité en apparence parfaite, composés d'assises superposées, alternativement attaquables par l'acide chlorhydrique et résistant à son action. Les assises alternatives appartiennent aux deux espèces $3SiO^2, Gl^2O^3, NaO$ et $15SiO^2, 2Gl^2O^3, 3NaO$.

La première est hexagonale, la seconde orthorhombique. L'association du prisme orthorhombique portant les faces g^1 et du prisme hexagonal se fait par superposition des bases des deux prismes. On doit voir dans cette orientation par influence un passage au mélange des réseaux des plagioclases et des leucites gluciniques.

SECONDE PARTIE.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Contribution à l'histoire des agents minéralisateurs gazeux.

Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. IV, p. 140. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXVI, p. 1133, et t. CX, p. 1038.

L'acide fluorhydrique gazeux jouit de la propriété de minéraliser l'acide titanique porté à des températures comprises entre le rouge vif et le rouge sombre, tandis que l'acide chlorhydrique ne peut faire cristalliser cet acide chauffé au-dessous du rouge vif.

L'acide chlorhydrique n'exerce donc plus son action spéciale sur l'acide titanique vers 700°, température à laquelle l'acide fluorhydrique peut encore former, aux dépens de l'acide titanique, un fluorure décomposable par l'eau.

Cette distinction entre les deux agents minéralisateurs gazeux n'est pas absolue, car si la pression de l'acide chlorhydrique atteint 3^{atm}, l'acide titanique est minéralisé à une température même inférieure à 700°.

L'acide fluorhydrique transforme en corindon l'alumine chauffée au-dessus de 1200°. L'acide chlorhydrique ne minéralise pas l'alumine, même à cette température élevée. Nous avons observé récemment, M. Perrey et moi, que l'on peut transformer l'alumine non cuite en corindon par l'action de l'acide chlorhydrique, à la condition d'opérer entre 500° et 700°. Une forte tension de l'agent minéralisateur facilite la cristallisation de l'alumine.

Influence du milieu gazeux sur la nature des minéraux d'origine ignée.

Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. IV, p. 154. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LIX, p. 732.

Lorsqu'on fait passer, à une température supérieure au rouge commençant, un courant d'acide chlorhydrique sur les principaux éléments des filons titanifères : acide titanique, spath fluor et silice, cet acide décompose le spath fluor, avec production de chlorure de calcium qui baigne les éléments en présence et d'acide fluorhydrique qui, en se mêlant à l'acide chlorhydrique, augmente beaucoup la puissance minéralisatrice du courant gazeux primitif. L'acide titanique cristallise alors sous la forme de l'anatase, de la brookite ou du rutile. Je ne reviendrai pas sur la reproduction de ces espèces par les agents minéralisateurs; je rappellerai seulement que le rutile est la seule qui soit stable à très haute température.

Comme le dégagement de l'acide chlorhydrique qui a concouru à la cristallisation de l'acide titanique a pu être intermittent, il y a lieu de rechercher quelle a été l'action du chlorure de calcium sur les trois espèces mélangées à la silice, soit dans un gaz inerte, tel que l'azote, soit dans la vapeur d'eau, pure ou mélangée d'acide chlorhydrique.

Le rutile, chauffé avec le chlorure de calcium et la silice dans un gaz inerte, donne un minéral très répandu dans les filons titanifères, le sphène ou silicotitanate de chaux; le sphène, baigné par le chlorure de calcium, est transformé, lorsqu'on fait intervenir la vapeur d'eau, en perowskite; enfin de l'acide chlorhydrique mélangé à de la vapeur d'eau transforme le sphène et la perowskite en acide titanique cristallisé sous la forme du rutile.

Ces transformations commencent et finissent au rutile, le seul des minéraux de titane stable à haute température dans une atmosphère humide et très acide.

Influence de la température sur la forme cristalline des corps.

Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. IV. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXV, p. 952; t. LXXXVI, p. 1194; t. XCIX, p. 789.

J'ai montré que le même milieu minéralisateur est indifféremment

propre à la cristallisation sous trois formes incompatibles de l'acide titanique, que la forme des cristaux est déterminée par la température à laquelle ils prennent naissance. J'ai ainsi rendu manifeste la relation qui, dans les cristallisations faites par voie de réactions chimiques, lie la température et la forme cristalline.

La reproduction du quartz et celle de la tridymite par les tungstates et vanadates alcalins ou par le chlorure de lithium en sont un nouvel exemple aussi net. La tridymite se forme à la température de la fusion de l'argent, et le quartz à une température moins élevée. L'aspect du quartz obtenu par la voie sèche est variable; les formes dominantes de cette espèce s'éloignent d'autant plus des formes du quartz hyalin des filons que la température à laquelle on l'a préparée a été plus élevée. Le vanadate de lithine seul peut fournir un quartz identique avec le quartz des filons; les tungstates alcalins donnent du quartz à pointements aigus et le chlorure de lithium du quartz en aiguilles.

J'ai constaté également l'influence de la température à laquelle se fait la cristallisation de l'albite et de l'orthose sur les caractères extérieurs de ces espèces.

Le polymorphisme du phosphate de silice est l'exemple le plus remarquable de l'influence de la température sur la forme cristalline des corps; nous avons établi, en effet, M. Margottet et moi, que les cristaux hexagonaux de ce phosphate se forment au-dessous de 300°, les lamelles pseudo-hexagonales de ce corps vers 360°, les octaèdres réguliers entre 700° et 800°, enfin les prismes clinorhombiques de même composition vers 900°.

Sur le rôle du milieu dans la cristallisation par la voie sèche.

Un corps prend-il une forme géométrique, la volatilisation ou la dissolution est invoquée pour expliquer la cristallisation; on ne va guère au delà que depuis quelques années.

H. Sainte-Claire Deville ayant reconnu que deux actions chimiques inverses l'une de l'autre donnaient souvent lieu à une volatilisation apparente des composés fixes, j'ai dû me demander si les cristallisations réalisées en présence des sels fondus sont la conséquence des variations de leur solubilité ou la conséquence de réactions chimiques. Si

le chlorure de calcium agit sur les acides silicique et titanique à la façon de l'eau dans la cristallisation des sels, les tungstates et les vanadates alcalins se conduisent tout autrement : des réactions chimiques suppléent au défaut de solubilité. La cristallisation des acides silicique, titanique, ainsi que celle des silicates alumineux dans ces sels alcalins, s'effectuent par voie d'échanges chimiques : la dissolution n'est qu'apparente.

Les sels aptes à jouer le rôle de dissolvant apparent possèdent un caractère commun : leurs éléments se saturent l'un l'autre ou restent libres plus ou moins complètement suivant la température.

Ils ont cependant chacun des propriétés spéciales qui les rendent plus propres, les uns à la cristallisation des minéraux caractéristiques des roches acides, les autres à la cristallisation des composés alumineux les moins silicatés.

C'est ainsi que les tungstates alcalins sont les agents minéralisateurs les plus puissants de l'orthose et de l'albite, de la tridymite et du quartz; mais ils ne permettent pas de préparer un silicate alumineux moins silicaté que l'oligoclase.

Les phosphates alcalins ne donnent facilement que la tridymite et les feldspaths les plus riches en silice; mais on peut utiliser l'action combinée des phosphates et des fluorures pour préparer simultanément du quartz et de l'orthose.

Les vanadates alcalins sont les réactifs à l'aide desquels on peut faire cristalliser les silicates alumineux les plus variés : la néphéline, la leucite, l'albite, l'orthose, la pétalite. Et lorsque, en présence de la silice, l'alumine est remplacée par la glucine, on obtient, associée à des silicates gluciniques, la silice pure cristallisée sous la forme de la tridymite ou du quartz.

Le molybdate de lithine est l'agent minéralisateur par excellence de la phénacite et de l'émeraude.

Il faut, pour faire choix du dissolvant apparent dans chaque cas particulier, tenir compte et de la fusibilité du sel neutre ou acide formé à tour de rôle par l'acide minéralisateur, et de la facilité avec laquelle le sel passe d'un degré de saturation à l'autre. En effet, c'est la mise en liberté de l'alcali qui assure l'attaque des éléments à minéraliser, c'est la saturation de l'alcali par le sel minéralisateur acide qui assure la

précipitation des cristaux; mais, en outre, c'est dans un milieu plus fusible qu'eux-mêmes que ces cristaux peuvent seulement prendre naissance.

CHIMIE GÉNÉRALE.

DISSOCIATION.

Dissociation de l'acide iodhydrique.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXIV, p. 608.

Cet acide se dissocie à des températures qui se prêtent facilement à des déterminations thermométriques, et la tension de dissociation se déduit du volume d'hydrogène mis en liberté par l'action de la chaleur sur l'acide renfermé dans des tubes scellés à la lampe.

L'acide iodhydrique pur, chauffé progressivement, commence à se dissocier vers 180°, sous la pression ordinaire : la proportion du gaz dissocié atteint rapidement 2,6 pour 100 à 440°, et 3,4 pour 100 à 700°.

La proportion de gaz dissocié paraît augmenter rapidement à une température donnée, avec la pression supportée par l'acide; aussi la mousse de platine, qui agit d'ordinaire en condensant les gaz, produit-elle le même effet qu'une augmentation de pression.

L'hydrogène et l'iode, qui ne se combinent pas sensiblement quand ils circulent sous la pression ordinaire dans un tube chauffé, entrent en combinaison à la même température quand on les chauffe ensemble dans un vase clos, surtout si celui-ci a été fermé à basse température : la présence d'un excès d'iode exerce une remarquable influence sur la proportion d'acide formé dans de telles conditions. La connaissance de ces faits permet d'expliquer la combinaison de l'hydrogène et de l'iode en présence de la mousse de platine.

Si l'on fait passer sur de la mousse de platine maintenue à une température fixe des volumes rigoureusement égaux d'hydrogène et de vapeur d'iode, une partie seulement des deux gaz se combine; la proportion des éléments qui *restent* libres est rigoureusement égale à la proportion des gaz qui *deviennent* libres lorsqu'on fait passer de l'acide iodhydrique à la même température sur la mousse de platine. La réversibilité du phénomène, en présence de la mousse de platine, est donc établie par l'expérience. En l'absence du platine, il faut, pour qu'il s'établisse un équilibre indépendant de l'état initial, un temps d'autant plus long que la température est moins élevée.

J'ai prouvé qu'un mélange d'iode et d'hydrogène attaque fortement le verre, même avant la température rouge, et que le sulfate de soude, entrant d'ordinaire dans la composition du verre, trahit sa présence par la formation d'acide sulfhydrique. Quand on chauffe de l'acide iodhydrique dans un tube de verre, la composition quantitative du mélange gazeux stable à une température donnée, est la résultante de réactions complexes entre l'iode, l'hydrogène, l'acide sulfhydrique et l'eau.

La Note que je viens d'analyser a été publiée dans les *Annales de Chimie et de Physique* par M. Lemoine, sous forme d'introduction à son beau Mémoire sur la dissociation de l'acide iodhydrique.

Existence d'un maximum de la tension de dissociation.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXIII, p. 443; t. LXXXIV, p. 946. — Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. VII, p. 454.

Dans plusieurs Notes, nous avons établi, M. Troost et moi, qu'il existe des composés capables de prendre naissance à une température supérieure à celle qui détermine leur décomposition complète.

Nous avons signalé cette propriété remarquable dans le protochlorure de platine, dans l'ozone, dans le sesquichlorure de silicium et dans deux composés découverts par nous, le protochlorure de silicium et le sous-fluorure de silicium.

Certains composés, que détruit une température facile à produire dans nos foyers, peuvent donc exister dans l'atmosphère du Soleil.

Sur quelques réactions inverses.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXIV, p. 704.

J'ai étudié la transformation de l'iodure d'argent en chlorure d'argent sous l'influence de l'acide chlorhydrique gazeux, et la transformation des iodures de plomb, de mercure et d'ammonium en chlorures de plomb, de mercure et d'ammonium.

J'ai montré que les résultats de mes expériences sur l'iodhydrate d'ammoniaque ne permettent pas d'admettre que ce sel soit entièrement décomposé par le seul fait de sa vaporisation.

TRANSFORMATIONS ISOMÉRIQUES.

Lois de la transformation des corps vaporisables.

Annales scientifiques de l'École Normale supérieure, 2e série, t. II, p. 254.

Nous avons observé, M. Troost et moi, que certaines vapeurs non saturées abandonnent sous forme solide un corps différant par ses propriétés de celui que peuvent fournir, à la même température, la condensation de ces mêmes vapeurs saturées. Nous avons réalisé, en utilisant cette propriété, et sans passer par une condensation préalable, un certain nombre de transformations isomériques. L'isomère formé aux dépens d'une vapeur non saturée peut se déposer, contrairement à ce que l'on observe dans la condensation des vapeurs à l'état de saturation, sur *les points les plus chauds* de l'enceinte.

Le dégagement de chaleur qui accompagne une transformation de ce genre est, d'après nos expériences calorimétriques, beaucoup plus grand que celui qui résulte de la simple condensation de la même vapeur.

De l'étude de ces transformations isomériques ressort l'analogie des lois qui les régissent avec les lois de la dissociation, et leur analogie plus prochaine encore avec les lois de la vaporisation.

Nous avons appelé *tension de transformation* la tension qui limite une transformation, et nous avons réservé l'expression de *tension*

maximum de vapeur pour désigner la pression que supporte une vapeur au contact d'un corps qui l'émet.

Cette distinction nette et précise entre la tension maximum d'une vapeur et la tension de transformation permet d'analyser les effets produits par l'action de la chaleur sur une substance capable, à une même température, de se vaporiser et de se transformer. On a d'abord, pendant un temps plus ou moins long, une tension maximum de vapeur, limitant le phénomène physique de la vaporisation, puis, finalement, une tension minimum qui limite le phénomène chimique de la transformation.

Cette distinction, établie à la suite d'une étude faite sur l'acide cyanique, nous a permis d'analyser complètement la transformation allotropique du phosphore, et de différencier des phénomènes jusqu'ici confondus et regardés, malgré leur différence profonde, comme devant obéir à une seule et même loi.

Sur la synthèse simultanée de l'eau et de l'acide chlorhydrique.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. CIX, p. 641.

Dans une Note qui sert d'introduction à un Mémoire en préparation *Sur la décomposition de la vapeur d'eau,* nous faisons connaître, M. Margottet et moi, les résultats de la combustion eudiométrique de l'hydrogène par l'oxygène et le chlore.

La loi énoncée par Bunsen à la suite de ses expériences sur la combustion des mélanges d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'oxygène n'est pas applicable aux mélanges contenant du chlore.

Le rapport des volumes de vapeur d'eau et d'acide chlorhydrique formés dans la combustion ne varie pas brusquement quand l'addition du chlore au gaz tonnant est progressive. L'accroissement continu de ce rapport exclut même l'existence d'un rapport simple entre les volumes des deux composés hydrogénés. Cependant, on peut représenter approximativement par des formules simples deux des équilibres qui s'établissent, qu'il y ait partage

$$5Cl + 5H + 5O = 4HCl + HO + Cl + O,$$

ou qu'il y ait production exclusive d'acide chlorhydrique

$$2Cl + H + O = HCl + Cl + O.$$

Ce dernier état d'équilibre correspond bien à l'inversion des chaleurs de formation de l'eau et de l'acide chlorhydrique, fixées par M. Berthelot à 2000°.

CHIMIE MINÉRALE.

RECHERCHES SUR L'OZONE.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XCI, p. 228, 522, 762, 815; t. XCII, p. 80.

Lois de la transformation de l'oxygène en ozone. — Nous avons établi, M. J. Chappuis et moi, que la tension de l'ozone, pendant l'acte de l'électrisation de l'oxygène, n'est pas fonction de la température seule, mais aussi de la pression de l'oxygène. La transformation isomérique du gaz *soumis à l'effluve électrique* obéit aux mêmes lois que la dissociation des composés gazeux. Les tensions de transformation sont, comme les tensions de dissociation des systèmes homogènes, sensiblement proportionnelles aux pressions totales.

Les tensions de l'ozone croissent rapidement lorsqu'on abaisse la température de l'oxygène en refroidissant l'appareil dans lequel ce gaz est soumis à l'effluve : elles doublent, ou à peu près, quand la température passe de + 20° à − 23°; elles quintuplent quand la température passe de + 20° à − 55°.

Propriétés nouvelles. — L'ozone comprimé est un gaz explosif.

La compression de l'oxygène ozonisé nous a permis d'expérimenter sur des mélanges gazeux dans lesquels la tension de l'ozone, au lieu d'être de 53^{mm} à 265^{mm} au plus, est de 40^{atm} à 50^{atm}.

Comprimé dans le tube capillaire de l'appareil employé par M. Cailletet pour la liquéfaction des gaz, l'oxygène ozonisé se montre coloré en bleu indigo, et la détente qui succède à une compression de 75^{atm} donne un épais brouillard blanc, signe certain d'une liquéfaction ou même d'une solidification. Cette expérience a permis d'établir que l'ozone est seulement un peu moins facile à liquéfier que l'acide carbonique; elle a appris aussi que l'ozone est un gaz coloré, caractérisé par sa couleur bleue, rappelant la couleur bleue du ciel aussi sûrement que par son odeur, et ainsi reconnaissable, quelle que soit sa tension, pourvu qu'on l'examine sous une épaisseur suffisante.

L'ozone possède un spectre d'absorption.

La compression d'un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'ozone donne un liquide bleu coloré par l'ozone liquide. Nous avons fait connaître dans quelles conditions on doit se placer pour obtenir un liquide mixte très coloré.

La coloration que possède l'ozone gazeux ou qu'il communique à l'acide carbonique liquéfié peut être utilisée, pour résoudre des questions controversées; elle nous a notamment servi à établir, sans le secours d'aucun réactif, que l'ozone est un des produits de la décomposition de l'acide carbonique par l'effluve électrique.

Enfin, dans une série d'expériences faites sur l'oxygène mélangé d'hydrogène, d'azote, de fluorure de silicium, comparant entre elles et avec l'effluve les diverses pluies de feu, nous avons montré que, au point de vue de la préparation de l'ozone, elles ne présentent pas de différences moins profondes que la différence anciennement établie entre l'effluve et l'étincelle.

La présence des gaz indiqués modifie la teneur en ozone, mais celle du chlore s'oppose à la transformation, et, si l'on introduit dans de l'oxygène ozonisé un volume même très petit de chlore, l'ozone se détruit complètement pendant l'acte de l'électrisation.

Liquéfaction de l'ozone. — Nous avons obtenu cette liquéfaction en comprimant à 125^{atm} environ un mélange d'oxygène et d'ozone dans l'appareil de M. Cailletet, pourvu d'un dispositif spécial. L'éprouvette capillaire contenant le gaz était recourbée à sa partie supérieure et la branche descendante, plongeant dans un jet d'éthylène liquide, pouvait

être refroidie au-dessous de — 100°. Après la détente du gaz comprimé, le tube capillaire contient, dans la partie effilée qui le termine, un liquide d'un bleu indigo foncé. L'ozone liquéfié dans le tube capillaire conserve cet état assez longtemps, même sous la pression atmosphérique. La vaporisation fournit un gaz bleu d'azur.

ACIDE PERAZOTIQUE.

Recherche des composés gazeux et étude de quelques-unes de leurs propriétés à l'aide du spectroscope.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. t. XCII, p. 80.

L'examen optique à l aide du spectroscope décèle des traces d'ozone si l'on opère sur une colonne gazeuse suffisamment longue, et il permet de constater des traces impondérables d'acide hypoazotique. J'ai, avec M. J. Chappuis, repris par cette méthode l'étude de la destruction de l'ozone par la chaleur.

Les bandes d'absorption caractéristiques du spectre de l'ozone disparaissent sans qu'aucune raie noire nouvelle traverse le spectre, lorsqu'on chauffe l'ozone assez fortement pour le transformer rapidement en oxygène. Sa destruction, même en présence du gaz azote, ne donne pas d'acide hypoazotique.

Le spectroscope nous a permis de constater, dans les produits de l'électrisation d'un mélange d'azote et d'oxygène, la présence d'un corps non encore signalé, l'acide perazotique, caractérisé par un très remarquable spectre d'absorption. Ce composé nouveau, analogue à l'acide persulfurique découvert par M. Berthelot, se décompose spontanément ou sous l'influence de la chaleur, en donnant de l'acide hypoazotique. Nous avons constaté que sa décomposition se fait à toutes les températures supérieures à 0°, mais qu'à 130° elle est complète en quelques instants, donnant alors de l'acide hypoazotique et de l'oxygène.

La décoloration d'un mélange d'acide hypoazotique et d'oxygène sous l'influence de l'effluve, observée par M. Berthelot, est due à la formation de l'acide perazotique.

Sur la rétrogradation produite par l'effluve électrique dans la transformation de l'oxygène en ozone; sur l'acide perazotique et sur la composition et l'équivalent en volume de cet acide.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XCIV, p. 646, 1111, 1306.

Nous avons indiqué les conditions qui permettent de préparer l'acide perazotique exempt d'acide azotique. Nous avons annoncé que les décharges électriques peuvent, dans certains cas, décomposer brusquement l'acide perazotique en acide hypoazotique et oxygène. Enfin nous avons établi, par de nombreuses expériences, que l'acide perazotique répondait à la formule AzO^6.

Quelques faits pour servir à l'histoire de la nitrification.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XCII, p. 134.

La nitrification par production directe d'acide hypoazotique exige de très fortes tensions électriques, tandis que l'acide perazotique se forme aux dépens de l'air sec et n'exige que des décharges électriques très faibles.

La conséquence de ce fait, c'est que les effluves correspondant à des tensions électriques assez faibles peuvent fournir de l'acide nitrique, produit ultime de la décomposition de l'acide perazotique.

Action des effluves électriques sur l'oxygène et l'azote en présence du chlore.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XCVIII, p. 626.

Nous avons constaté, M. J. Chappuis et moi, qu'un mélange d'oxygène et de chlore, tous deux chimiquement purs, traverse un appareil à effluves sans être modifié d'une façon apparente, tandis que le même mélange auquel on a ajouté des traces d'azote laisse, sur les parois de l'espace annulaire de l'appareil, un dépôt blanchâtre.

Ce dépôt est cristallisé; il possède à 80° une tension de vapeur no-

table; il se décompose vers 105° en donnant des vapeurs d'acide hypoazotique, du chlore et de l'oxygène. Sa composition répond à la formule $AzClO^{12}$.

RECHERCHES SUR LES ALLIAGES DE L'HYDROGÈNE AVEC LES MÉTAUX.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXVIII, p. 807 et 968; Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. II, p. 275.

Nous avons constaté, M. Troost et moi, que l'hydrogène se combine aux métaux alcalins et que les composés obtenus ont les propriétés caractéristiques des alliages métalliques. Ils répondent aux formules K^2H et Na^2H.

L'étude du palladium hydrogéné de Graham nous a permis de reconnaître l'existence d'un alliage défini dont la formule est Pa^2H.

Graham avait cherché à déterminer la densité de l'*hydrogenium* et obtenu des nombres variant de 1,708 à 0,733. Nous avons pu déduire de la densité des alliages de composition définie Na^2H et Pa^2H, que la densité de l'hydrogène dans sa combinaison avec le sodium, est de 0,63, et dans sa combinaison avec le palladium, de 0,62. L'accord de ces deux déterminations permet de présenter leur moyenne, 0,625, comme une première approximation au moins probable de la densité de l'hydrogène allié aux métaux. Cette densité est très voisine de la densité 0,59 du lithium, le plus léger de tous les métaux.

Le calcul donne, pour le volume atomique de l'hydrogène combiné au sodium, le nombre 1,59 et, pour celui de l'hydrogène combiné au palladium, le nombre 1,60. Le volume atomique de l'hydrogène est donc le plus petit des volumes atomiques connus.

PHOSPHORE.

Annales scientifiques de l'École Normale supérieure, 2e série, t. II, p. 272. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXVIII, p. 748.

Dans les études sur les transformations du phosphore que nous avons faites en commun, M. Troost et moi, nous avons obtenu du phosphore rouge dans des états très différents.

Préparé à 180°, le phosphore rouge avait manifestement éprouvé un

commencement de fusion, et dans sa masse on trouvait des cavités tapissées de petits cristaux de phosphore rouge ou remplies de phosphore en fines aiguilles feutrées.

C'est seulement lorsque le phosphore rouge est cristallisé qu'il présente les caractères propres aux espèces minérales définies, car le phosphore rouge amorphe présente des propriétés qui varient avec les échantillons. Nous avons reconnu, par des mesures calorimétriques et de nombreuses déterminations de densités, que la chaleur de combustion et la densité, ces deux caractères spécifiques, varient d'une manière continue dans les échantillons formés à des températures graduellement croissantes.

Sur l'acide phosphorique anhydre.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XCIX, p. 33.

Nous avons établi, M. A. Perrey et moi, l'existence de trois anhydrides phosphoriques : le premier cristallisé, déjà signalé par M. Schrötter, le deuxième amorphe et pulvérulent, le troisième amorphe et vitreux, les deux derniers polymères du premier.

L'anhydride cristallisé se transforme facilement, sous l'influence directe de la chaleur, en son premier polymère amorphe; la transformation est accompagnée, d'après nos expériences, du dégagement de 3,26 unités de chaleur par équivalent.

La vapeur d'acide phosphorique anhydre mélangée de vapeur d'acide hypophosphorique, au lieu de donner des cristaux sur les parois d'un tube chaud, se condense sous forme liquide. Ce liquide se conduit comme un corps en surfusion ; en se solidifiant, il donne des cristaux capables de se polymériser par brusque élévation de température presque aussi nettement que les cristaux de l'anhydride pur.

CYANOGÈNE ET PARACYANOGÈNE.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXVI, p. 735 et 795.

Nous avons constaté, M. Troost et moi, que la transformation du paracyanogène en cyanogène est accompagnée de phénomènes absolu-

ment comparables à ceux de la vaporisation et que le cyanogène gazeux se transforme en paracyanogène dans des conditions déterminées de température et de pression. Nous avons régularisé la préparation du paracyanogène aux dépens du cyanure de mercure; le rendement en paracyanogène pur a été porté à $\frac{40}{100}$ environ du cyanogène du sel. Nous avons étudié comparativement le paracyanogène extrait du cyanure d'argent et celui préparé au moyen du sel de mercure.

Acide cyanurique, cyamélide et acide cyanique.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXVII, p. 1195, et t. LXIX, p. 102.

Nous sommes parvenus, M. Troost et moi, à préparer, aux dépens de l'acide cyanique en vapeur, et sans passer par l'intermédiaire de l'acide liquide, l'acide cyanurique ordinaire, cristallisé et soluble, et son isomère, la cyamélide.

Nous avons fait connaître les lois de la transformation isomérique de la vapeur d'acide cyanique.

La facilité avec laquelle l'acide cyanique liquéfié se modifie avait été un obstacle à la détermination de son poids spécifique, de sa dilatation à l'état liquide et de sa densité de vapeur.

Le coefficient de dilatation de l'acide cyanique croît très rapidement de $-20°$ à $0°$. Sa densité est 1,156 à $-20°$ et 1,140 à $0°$.

Nous avons mesuré la perte de chaleur et l'énorme contraction qui accompagnent la transformation de cet acide en cyamélide.

COMPOSÉS NOUVEAUX DE SILICIUM.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXIII, p. 563. — Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. VII, p. 459 et 469. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXIV, p. 111, et t. LXXV, p. 1710.

Nous avons constaté, M. Troost et moi, que le silicium, corps fixe à toutes les températures, peut se conduire comme une substance volatile lorsqu'on le chauffe en présence du fluorure de silicium ou du chlorure de silicium.

Son transport est dû à ce que le fluorure de silicium forme, au contact du silicium, très fortement chauffé, un sous-fluorure gazeux susceptible de régénérer, par abaissement de température, le fluorure de silicium et le silicium avec lequel ce gaz avait contracté combinaison.

Nous avons constaté également qu'une quantité limitée de chlorure de silicium peut transporter une quantité considérable de silicium, et que le transport est la conséquence de la formation et de la décomposition d'un sous-chlorure de silicium.

Cette volatilisation apparente permet d'obtenir du silicium cristallisé sans l'emploi des dissolvants métalliques.

L'étude du transport du silicium nous a conduits à la découverte du protochlorure de silicium et du sous-fluorure de silicium, et nous a fourni l'occasion de décrire un intéressant mode de préparation du sesquichlorure de silicium, composé que M. Friedel avait obtenu par des réactions indirectes.

Le sous-fluorure de silicium se décompose avec une telle facilité par abaissement de température, que l'on ne peut l'isoler qu'en faisant passer l'étincelle d'induction entre deux pointes de silicium dans une atmosphère de fluorure de silicium. Quand on dirige sur du silicium en fusion, dans un tube de porcelaine, un courant de chlorure de silicium, si le refroidissement des vapeurs au sortir du tube se fait brusquement, on recueille un mélange de bichlorure, de sesquichlorure et de protochlorure de silicium.

Toutes les fois qu'on chauffe fortement la vapeur du bichlorure de silicium avec de l'air, on constate la formation de nombreux oxychlorures de silicium. Nous en avons isolé six; celui qui se produit le plus facilement, $Si^4O^2Cl^6$, avait été décrit par MM. Friedel et Ladenburg.

Nous avons reconnu que l'un quelconque de ces composés, soumis à l'action de la chaleur, se dédouble en bichlorure de silicium et en oxychlorures plus oxygénés. L'action de la chaleur sur un des oxychlorures permet, par suite, d'obtenir les oxychlorures plus complexes, avec condensation progressive, par des réactions comparables à celles qui, d'après les expériences de M. Berthelot, permettent de passer de l'acétylène aux hydrocarbures les plus lourds.

Nous avons décrit les éthers dérivés de quelques-uns de ces oxychlorures.

Sur la volatilisation apparente du silicium à 440°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. C, p. 1220.

En faisant passer des vapeurs de chlorure d'aluminium sur de l'aluminium impur chauffé à 1300°, nous avons constaté, M. Troost et moi, le transport, dans les parties froides de l'appareil, de globules d'aluminium exempt de silicium.

En faisant passer des vapeurs de chlorure d'aluminium sur de l'aluminium impur chauffé à 440° seulement dans un tube de verre, nous avons constaté, M. A. Perrey et moi, le transport d'une substance amorphe formant, suivant les conditions de l'expérience, une poudre ténue ou un miroir métallique. Cette substance est du silicium, contenant une proportion assez notable de fer et quelques centièmes d'aluminium.

Le silicium se concentre dans l'aluminium chauffé à une température très supérieure à celle de la fusion du métal; tandis qu'il abandonne, par une sorte d'action de cémentation, une lame d'aluminium chauffée à une température très inférieure à celle de son ramollissement.

Recherches calorimétriques sur le silicium et le bore.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXX, p. 185 et 252.
Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. IX, p. 71.

Dans ce travail, publié en collaboration avec M. Troost, il a été établi que 1 équivalent de silicium, en se transformant en acide silicique dégage plus de deux fois autant de chaleur que 1 équivalent de carbone qui se transforme en acide carbonique, et plus de trois fois autant que 1 équivalent de carbone qui passe à l'état d'oxyde de carbone. La chaleur de transformation isomérique du silicium amorphe en silicium cristallisé se trouve également dans notre Mémoire.

Les propriétés des oxydes du silicium rendent impossible toute détermination directe de sa chaleur de combustion. Il faut nécessaire-

ment, pour obtenir cette constante, prendre une voie détournée et passer par des combinaisons intermédiaires. Il a même fallu, dans une première série d'expériences, déterminer la chaleur que dégage la combinaison du bore amorphe avec le chlore, car le silicium ne se combine directement avec le second qu'à la condition d'être mélangé avec le premier.

Sur quelques réactions des chlorures de bore et de silicium.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXV, p. 1819.

Les réactions signalées dans ce travail, fait en commun avec M. Troost, permettent d'expliquer les résultats complexes que l'on obtient chaque fois que l'on fait passer les chlorures de bore et de silicium en vapeur dans des tubes de porcelaine vernie : les vapeurs de chlorure de bore agissent sur la couverte et donnent naissance à du chlorure de silicium et à du chlorure double d'aluminium et de potassium.

Nous avons également constaté que le chlorure de bore décompose l'alumine pure, la silice pure, la zircone et l'acide titanique, en donnant des chlorures correspondants et de l'acide borique.

Le chlorure de silicium n'a pas d'action sur la couverte feldspathique. Il n'attaque pas l'acide titanique, mais il attaque l'alumine libre et la zircone, c'est-à-dire les oxydes qui jouissent de la propriété de se combiner avec la silice.

Action de l'oxygène sur les chlorures de zirconium et de titane.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXII, p. 565.

En faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge un mélange d'oxygène et de chlorure de zirconium, nous avons constaté, M. Troost et moi, que l'oxygène déplace une partie du chlore et donne un oxychlorure volatil dont la composition correspond à la formule $Zr^4O^2Cl^6$.

Chauffé dans les mêmes conditions, le chlorure de titane donne un oxychlorure dont la formule est $Ti^4O^6Cl^2$.

Sur les oxychlorures d'aluminum.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. C, p. 1219.

L'alumine anhydre ne se combine pas directement avec le chlorure d'aluminium; cet oxyde est à l'état d'oxyde cuit, selon l'expression employée par Chevreul : il a perdu une partie de son énergie chimique. C'est probablement pour cette raison que l'on ne peut obtenir les oxychlorures d'aluminium, comme ceux du tungstène et du niobium, en chauffant le chlorure métallique avec son oxyde.

Nous avons préparé, M. A. Perrey et moi, les oxychlorures d'aluminium par un procédé nouveau : *l'oxydation du métal en présence du chlorure.*

Nous avons constaté que l'aluminium, métal inoxydable dans l'oxygène pur à la température du rouge naissant, devient incandescent si l'on fait arriver avec l'oxygène des vapeurs de chlorure d'aluminium, et que le produit de la combustion de l'aluminium est, d'une manière générale, constitué non par un oxychlorure unique, mais par un mélange d'oxychlorures d'autant plus riches en oxygène qu'ils ont pris naissance à une température plus élevée.

Tous ces oxychlorures agissent sur la lumière polarisée avec une intensité qui, très faible chez les oxychlorures riches en chlore, s'accroît rapidement avec la proportion de l'oxygène contenu dans le composé.

ACIDE ARSÉNIEUX.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXIX, p. 48.

Nous avons établi, M. Troost et moi, par nos expériences sur l'acide arsénieux vitreux et sur les acides arsénieux octaédrique et prismatique, que la dilatation des corps isomères ou dimorphes doit, au même titre que la densité, être prise en considération, dans la prévision du sens des phénomènes calorifiques qui accompagnent la transformation isomérique ou le changement de forme cristalline.

MANGANÈSE.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXI, p. 1263. — Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. IX, p. 65.

Nous avons obtenu, M. Troost et moi, un carbure de manganèse qui présente une structure cristalline; sa composition correspond à la formule Mn^3C. Ce carbure, chauffé avec de l'acide borique, fournit un borure de manganèse nouveau MnBo très bien cristallisé.

Sur une propriété nouvelle des vanadates.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XC, p. 744.

Les vanadates acides de potasse, de soude et de lithine jouissent de la propriété assez inattendue de rocher à la façon des métaux et de la litharge.

Le gaz qui se dégage d'un vanadate pendant le rochage est, comme celui qu'abandonne l'argent dans les mêmes conditions, de l'oxygène emprunté à l'air.

Le volume d'oxygène fixé par un vanadate cristallisé qu'on fait fondre dans l'air fournit des indications sur les proportions relatives d'acide vanadique et de vanadate qui peuvent se mélanger au rouge très sombre sans entrer en combinaison.

Sur le rochage de l'or et de l'argent dans la vapeur de phosphore.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XCVIII, p. 1378.

Ces expériences ont été entreprises avec M. A. Perrey, dans le but de fournir aux savants des données précises sur le rôle que les phosphures ont pu jouer dans la structure de certaines météorites.

Elles nous ont permis de montrer qu'il se produit entre le phosphore et l'argent des phénomènes du même ordre que les phénomènes décrits par Dumas entre l'oxygène et l'argent.

Ainsi, en se solidifiant dans l'air, l'argent abandonne une partie de l'oxygène combiné ou dissous; en se solidifiant dans la vapeur de phosphore, l'argent abandonne la totalité du phosphore fixé à une température plus élevée.

Le rochage de l'argent dans l'oxygène fournit un bouton que Dumas a pu comparer à une île à relief volcanique; le rochage de l'argent dans la vapeur de phosphore, remarquable par le foisonnement du métal, peut fournir une masse bourgeonnée, une grappe, une mousse dont les bulles volumineuses, à parois minces comme l'argent battu, présentent une surface chagrinée et mate du plus bel aspect. En faisant varier les conditions de saturation préalable ou de refroidissement, nous avons obtenu, soit l'argent en grappe dont nous venons de parler, soit de l'argent filiforme, soit enfin de l'argent cristallisé.

Comme l'argent, l'or absorbe la vapeur de phosphore, la retient à une température voisine de sa fusion et roche par le refroidissement.

La mousse d'or obtenue par ce procédé fournit, quand on la désagrège mécaniquement, des paillettes d'or aussi minces que l'or battu. Accidentellement, le rochage de l'or dans la vapeur de phosphore donne de l'or filiforme.

Ainsi, des composés formés par l'union directe de leurs éléments peuvent se détruire par abaissement de température; la décomposition est, pour tous, corrélative de la solidification : elle peut être incomplète si elle est interrompue par la trempe.

Nous décrirons prochainement les phénomènes mécaniques qui accompagnent le dégagement de la vapeur de phosphore d'un phosphure de nickel dont on abaisse la température.

Sur l'équivalent du glucinium et le rôle chimique de la glucine.

Annales de Chimie et de Physique, 6ᵉ série, t. XX.

La glucine est isomorphe avec les sesquioxydes dans les composés contenant à la fois de la silice et un alcali. J'ai pu, en effet, remplacer partiellement la glucine par l'alumine et par l'oxyde de fer dans les silicoglucinates de potasse en icositétraèdre, l'alumine par la glucine

dans l'orthose. Donc, dans les silicoglucinates alcalins, la glucine doit être formulée Gl^2O^3.

. Mais la constance du rapport pondéral existant entre l'alumine et la glucine dans l'émeraude ne conduit-elle pas à admettre que, dans ce minéral exempt d'alcali, la glucine joue le rôle d'un protoxyde et que l'émeraude serait mieux représentée par la formule $6SiO^2, Al^2O^3, 3Gl'O$ que par la formule $6SiO^2, Al^2O^3, Gl^2O^3$? Si le rôle rempli par la glucine, dans certaines de ses combinaisons, est celui d'un protoxyde, on s'explique l'absence de traces d'alumine dans le silicate de protoxyde $SiO^2, 2Gl'O$ (phénacite), absence inexplicable dans le silicate de sesquioxyde $3SiO^2, 2Gl^2O^3$ (phénacite).

La glucine serait donc apte à jouer un double rôle; elle aurait, selon la nature de ses combinaisons, deux équivalents différents déduits de la relation

$$Gl^2O^3 = 3Gl'O.$$

Nous avons tenté, M. Perrey et moi, de faire la preuve en démontrant que la glucine, capable de remplacer les sesquioxydes dans les silicoglucinates alcalins, peut être isomorphiquement remplacée par la magnésie dans l'émeraude et par l'oxyde de zinc dans la phénacite.

MÉTALLURGIE.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXVI, p. 482, 562; t. LXXX, p. 788, 909, 964; t. LXXXI, p. 264. — Annales des Mines, 1873. — Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. IX, p. 56.

Dans les études métallurgiques que nous avons publiées, M. Troost et moi, nous avons cherché à fixer la solubilité de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans le fer, l'acier et les fontes grises ou blanches, manganésées, phosphorées et sulfurées.

Nous avons montré que souvent l'oxyde de carbone extrait de ces métaux fondus ou solidifiés provient de réactions chimiques entre les

éléments en présence, et que la production de ce gaz est très fréquemment corrélative de l'enrichissement en silicium du métal carburé.

Le rôle du carbone, du silicium et du manganèse dans la Métallurgie du fer ne pouvant être précisé avec trop de soin, nous avons tenté de l'apprécier numériquement en soumettant à une étude calorimétrique les différents produits d'art.

Les aciers et les fontes appartiennent à la catégorie des dissolutions ou des composés constitués avec absorption de chaleur à partir de leurs éléments, tandis que le manganèse plus ou moins carburé forme une combinaison très stable; contrairement, en effet, à ce que nous avons constaté pour le fer, le manganèse dégage beaucoup de chaleur en s'unissant au carbone.

Les ferromanganèses sont très stables : ils sont constitués avec un dégagement de chaleur, même si l'on rapporte leur composition à celle d'un mélange de Mn^3C et de Fe^3C.

Le silicium et le fer, en formant des combinaisons de composition comparable à celle des produits métallurgiques, ne donnent qu'un dégagement de chaleur à peu près nul. Il en est tout autrement de la combinaison du silicium et du manganèse.

Nos mesures thermiques établissent que les fers phosphorés et sulfurés dégagent de la chaleur en se formant et constituent, par suite, des combinaisons stables.

Les manganèses sulfurés et phosphorés sont plus stables encore que les produits correspondants du fer.

Il résulte, en définitive, de nos expériences que le rôle important rempli par le manganèse dans la Métallurgie du fer est dû :

1° A la décomposition des carbures, siliciures, etc., de fer par le manganèse;

2° A la scorification facile des composés du manganèse, qui jouissent de la propriété de s'oxyder en dégageant plus de chaleur que les composés contenant une quantité équivalente de fer.

RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES.

Mesure des propriétés explosives du chlorure d'azote.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XLIX.

Nous avons établi, H. Sainte-Claire Deville et moi, par de nombreuses déterminations calorimétriques, que l'énergie potentielle due à la combinaison du chlore avec l'azote est de 135 280^{kgm}.

Le chlorure d'azote, en détonant spontanément sans que ses éléments, en se séparant, produisent le moindre travail, élèverait à 2128° la température du chlore et de l'azote, soumis alors à l'énorme pression de 5361^{atm}.

Recherches sur les changements d'état dans le voisinage du point critique de température.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XCII, p. 840.

L'observation des stries mouvantes et ondoyantes qui se déplacent dans l'intérieur d'un tube contenant un gaz liquéfié, l'acide carbonique par exemple, au point critique de température, a fait concevoir à M. Andrews un nouvel état de la matière : de cet état la matière passerait, par un changement continu dans un sens ou dans l'autre, soit à l'état liquide, soit à l'état gazeux.

En colorant l'acide carbonique liquéfié par une goutte d'huile bleue de galbanum, on rend le liquide visible, et l'on constate que les stries ondulatoires découvertes par M. Andrews sont produites par des traînées d'acide carbonique liquéfié.

Quand on comprime un mélange d'un gaz et d'une vapeur en partie déjà liquéfiée, la pression atteignant une certaine limite, la surface de séparation du liquide et du gaz disparaît en donnant naissance à des

stries mouvantes au moment même où le système devient homogène; l'emploi de l'huile bleue de galbanum permet de constater que ces stries sont produites par des traînées de liquide.

Nous pensons, M. Cailletet et moi, avoir démontré, par nos expériences, que la matière ne passe par degrés insensibles de l'état liquide à l'état gazeux ni dans le voisinage du point critique de température d'une vapeur ni dans les conditions où la vaporisation totale est obtenue par augmentation de pression.

Recherches sur la liquéfaction des mélanges gazeux.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XCII, p. 901.

Nous avons donné, M. Cailletet et moi, un procédé opératoire pour obtenir la liquéfaction totale d'un gaz mélangé à une vapeur : nous comprimons le mélange à une température assez élevée pour que les pressions les plus fortes restent impuissantes à faire cesser l'état gazeux, puis nous abaissons la température assez régulièrement pour que tous les points du tube capillaire qui contient le mélange passent en même temps par la température à laquelle peut se produire un changement d'état. Le système gazeux homogène fournit alors un liquide homogène.

Les liquides mixtes les plus intéressants sont formés d'un premier corps connu isolément à l'état liquide dans les conditions de température et de pression réalisées dans l'expérience et d'un second corps qui, ne pouvant être liquéfié isolément dans ces mêmes conditions, peut néanmoins donner avec le premier un liquide homogène.

A une température notablement supérieure à celle du point critique du second corps, on peut, de l'étude des propriétés du liquide mixte et de la connaissance des propriétés du premier liquide, déduire au moins avec un certain degré de certitude les propriétés du second corps, sa densité notamment.

Sur les densités de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote liquéfiés en présence d'un liquide sans action chimique sur ces corps simples.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XCII, p. 1086.

Les déterminations des densités de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote liquéfiés, en présence d'un liquide convenablement choisi, ont été effectuées dans des conditions expérimentales se rapprochant le plus possible de celles qui permettent de déduire la densité de l'acide carbonique liquéfié de la densité d'un liquide mixte formé d'acide carbonique et de cyanogène.

Les densités de ces trois corps, retenus par une pression de 300^{atm} dans l'acide carbonique liquéfié, sont, d'après les déterminations de M. Cailletet et les miennes, sensiblement dans les mêmes rapports à 0° et à — 23°. Les liquides sont donc comparables entre eux, et, si l'on divise le poids atomique de chacun des trois corps simples par sa densité à l'état liquide, on obtient des nombres qui sont entre eux comme les volumes atomiques de ces trois corps.

Sur la mesure des tensions des vapeurs émises par quelques corps.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXVI, p. 76. — Annales scientifiques de l'École Normale supérieure, 2e série, t. II, p. 267.

Les tensions maximum des vapeurs émises par des corps susceptibles de transformation allotropique ne peuvent être fixées par les méthodes statiques ou dynamiques connues qu'entre certaines limites de température. En utilisant convenablement la transformation du liquide qui se vaporise, on peut obtenir ces constantes physiques avec précision.

C'est là une méthode indirecte entièrement nouvelle, que M. Troost et moi avons imaginée pour mesurer les tensions maximum de la vapeur de phosphore, lorsque la détermination directe en eût été trop difficile et dangereuse.

Détermination des constantes physiques de quelques vapeurs susceptibles d'être mélangées les unes avec les autres sans entrer en combinaison.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXIII, p. 220, 333, 975.

Les expériences que j'ai entreprises, avec M. Troost, sur les vapeurs de quelques chlorures bouillant au-dessous de 100° ont établi : 1° que, même à 120° au-dessus de leur point d'ébullition, ces vapeurs ont une compressibilité plus grande que celle qui résulterait de la loi de Mariotte; 2° que, dans les mêmes conditions de température, leur coefficient de dilatation est notablement plus élevé que celui de l'air.

Enfin, l'étude des mélanges de ces vapeurs a mis en évidence l'inexactitude qui résulte de l'emploi de la loi de Dalton.

Nous avons fait l'application de nos déterminations numériques à la critique de la méthode de diffusion employée pour la détermination des densités de vapeur.

Sur les spectres du carbone, du bore, du silicium, du titane et du zirconium.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXIII, p. 620.

Nous avons examiné au spectroscope, M. Troost et moi, l'étincelle d'induction produite dans une atmosphère contenant des vapeurs de chlorures de carbone, de bore, de silicium, de titane ou de zirconium.

L'étude comparée des spectres nous a permis d'établir que les analogies constatées entre les propriétés physiques et chimiques de ces composés se poursuivent jusque dans les intensités relatives des rayons émis et dans leurs différentes réfrangibilités.

Sur les phénomènes calorifiques qui accompagnent la transformation de l'acide hypoazotique en acide azotique et l'introduction de ces deux corps dans les composés organiques.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXIII, p. 378.

Nous sommes arrivés, M. Troost et moi, à constater que les carbures

d'hydrogène dans lesquels l'acide hypoazotique se substitue à l'hydrogène perdent une notable partie de la chaleur disponible avant la substitution.

De nombreuses expériences nous ont permis d'établir que la production des éthers nitriques, de la nitroglycérine, du coton-poudre, etc., s'accompagne d'un dégagement de chaleur beaucoup moindre.

Il en résulte cette conclusion générale, à laquelle M. Berthelot était arrivé de son côté, que, pour une même quantité d'azote fixée dans ces deux groupes de composés organiques, le travail mécanique disponible est beaucoup plus grand dans la nitroglycérine et les éthers nitriques que dans la nitrobenzine et produits similaires.

Recherches sur l'effluve électrique.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XCI, p. 281.

Nous avons montré, M. J. Chappuis et moi, que les appareils à décharges alternatives employés pour préparer l'ozone sont très propres à montrer la pluie de feu électrique dans les différents gaz et sous des pressions variées. Nous avons décrit les caractères de la pluie de feu dans le fluorure de silicium, l'azote, l'hydrogène, l'oxygène et le chlore.

LISTE DES MÉMOIRES

Publiés par P. HAUTEFEUILLE.

1. Reproduction du rutile et de la brookite, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 148; 1863.

2. Reproduction de l'anatase, *Comptes rendus*, t. LIX, p. 188; 1864.

3. Reproduction du sphène, *Comptes rendus*, t. LIX, p. 698; 1864.

4. Études sur les titanates et les silicates, *Comptes rendus*, t. LIX, p. 722; 1864.

5. Études sur la reproduction des minéraux titanifères (Thèse soutenue devant la Faculté des Sciences), *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV, p. 129; 1865.

6. Recherches sur les résines (Thèse soutenue devant la Faculté de Médecine de Paris); 1865.

7. Sur quelques réactions inverses, *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 704.

8. Action de la chaleur sur l'acide iodhydrique, *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 688; 1866.

9. Action de l'acide iodhydrique sur quelques chlorures et sulfures, *Bulletin de la Société chimique*, p. 198; 1867.

10. Iodure de titane, *Bulletin de la Société chimique*, p. 201; 1867.

11. Chaleur de combinaison des acides sulfhydrique et sélénhydrique, *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1554; 1869.

12. Sur les chlorovanadates, *Comptes rendus*, t. XXVII, p. 896; 1873.

13. Reproduction de l'albite, *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1301; 1877.

14. Reproduction de l'orthose, *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 952; 1877.

15. Reproduction de la tridymite, *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1133; 1878.

16. Reproduction du quartz, *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1194; 1878.

17. Reproduction de l'amphigène, *Comptes rendus*, t. XC, p. 213; 1880.

18. Sur un silicate de sesquioxyde de fer et de potasse correspondant à l'amphigène, *Comptes rendus*, t. XC, p. 378; 1880.

19. Sur deux nouveaux silicates d'alumine et de lithine, *Comptes rendus*, t. XC, p. 541; 1880.

20. Sur une propriété nouvelle des vanadates, *Comptes rendus*, t. XC, p. 744; 1880.

21. Sur la reproduction simultanée de l'orthose et du quartz, *Comptes rendus*, t. XC, p. 830; 1880.

22. Sur deux nouveaux silicotitanates de soude, *Comptes rendus*, t. XC, p. 868; 1880.

23. Mémoire sur la reproduction de quelques minéraux et sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche, *Annales de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. IX, p. 365.

24. Observations cristallographiques sur une variété de blende naturelle, *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 774; 1881.

25. Sur la cristallisation de la greenockite et de la wurtzite, *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 824; 1881.

MÉMOIRE

Publié en commun avec M. H. Sainte-Claire Deville.

26. Mesure des propriétés explosives du chlorure d'azote, *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 152; 1869.

LISTE DES MÉMOIRES

Publiés en commun avec M. L. Troost.

27. Sur la production du paracyanogène, *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 735; 1868.

28. Lois de la transformation du paracyanogène en cyanogène et de la transformation inverse, *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 795, et *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. II, p. 253; 1868.

29. Sur quelques propriétés de l'acide cyanique, *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1195; 1868.

30. Lois de la transformation de l'acide cyanique en ses isomères et de la transformation inverse, *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1345; 1868.

31. Chaleur de transformation de quelques isomères, *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 48; 1869.

32. Chaleur de combustion de l'acide cyanique et de ses isomères. *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 102; 1869.

33. Chaleur de combinaison du bore avec le chlore et avec l'oxygène, *Comptes rendus*, t. LXX, p. 185, et *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 71; 1870.

34. Chaleur de combinaison du silicium avec le chlore et avec l'oxygène, *Comptes rendus*, t. LXX, p. 252.

35. Sur les phénomènes calorifiques qui accompagnent la transformation de l'acide hypoazotique en acide azotique et l'introduction de

ces deux corps dans les composés organiques, *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 378; 1871.

36. Sur la volatilisation apparente du bore et du silicium; existence d'un maximum de la tension de dissociation, *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 443, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VII, p. 454; 1871.

37. Sur les sous-chlorures et les oxychlorures de silicium, *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 563, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VII, p. 459; 1871.

38. Sur les spectres du carbone, du bore, du silicium, du titane et du zirconium, *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 620; 1871.

39. Action de la chaleur sur les oxychlorures de silicium, *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 111, et *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VII, p. 469; 1872.

40. Sur quelques dérivés organiques des oxychlorures de silicium, *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1710; 1872.

41. Sur quelques réactions des chlorures de bore et de silicium, *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1819; 1872.

42. Recherches sur les transformations allotropiques du phosphore (Ier Mémoire), *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 76; 1873.

43. Recherches sur les transformations allotropiques du phosphore (IIe Mémoire), *Comptes rendus*, t. LXXVI, et *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. II, p. 269; 1873.

44. Recherches sur l'enrichissement des fontes et de l'acier en silicium, *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 482, et *Annales des Mines*; 1873.

45. Recherches sur la dissolution des gaz dans la fonte, l'acier et le fer, *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 562; 1873.

46. Sur le palladium hydrogéné, *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 686, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. II, p. 279; 1874.

47. Sur les chaleurs de combustion des diverses variétés de phosphore rouge, *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 748, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. II, p. 145; 1874.

48. Sur les alliages que forme l'hydrogène avec les métaux alcalins, *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 807, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. II, p. 275; 1874.

49. Sur la densité de l'hydrogène combiné aux métaux, *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 968; 1874.

50. Sur la dissolution de l'hydrogène dans les métaux de la famille du fer et sur la décomposition de l'eau à la température ordinaire par le fer, *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 788; 1875.

51. Recherches sur les fontes manganésifères, *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 909; 1875.

52. Études calorimétriques sur les carbures de fer et de manganèse, nouveau carbure de manganèse, *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 964; 1875.

53. Étude calorimétrique sur les siliciures de fer et de manganèse, *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 264; 1875.

54. Sur un borure de manganèse cristallisé et sur le rôle du manganèse dans la métallurgie du fer, *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 1263, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 65; 1876.

55. Recherches critiques sur certaines méthodes employées pour la détermination des densités de vapeur et sur les conséquences qu'on en tire, *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 220; 1876.

56. Sur les lois de compressibilité et les coefficients de dilatation de quelques vapeurs, *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 333; 1876.

57. Sur les causes d'erreur qu'entraîne l'application de la loi des mélanges des vapeurs dans la détermination de leur densité, *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 597; 1876.

58. Sur les corps susceptibles de se produire à une température supérieure à celle qui détermine leur décomposition complète, *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 946; 1877.

59. Sur un nouveau mode de préparation des oxychlorures de silicium, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXXV, p. 360; 1881.

LISTE DES MÉMOIRES

Publiés en commun avec M. L. Cailletet.

60. Recherches sur les changements d'état dans le voisinage du point critique de température, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 840; 1881.

61. Recherches sur la liquéfaction des mélanges gazeux, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 901; 1881.

62. Sur les densités de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote liquéfiés en présence d'un liquide sans action chimique sur ces corps simples, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 1086; 1881.

LISTE DES MÉMOIRES

Publiés en commun avec M. J. Chappuis.

63. Recherches sur l'ozone, *Comptes rendus*, t. XCI, p. 228; 1880.

64. Recherches sur l'effluve électrique, *Comptes rendus*, t. XCI, p. 281; 1880.

65. Sur la liquéfaction de l'ozone et sur sa couleur à l'état gazeux, *Comptes rendus*, t. XCI, p. 522; 1880.

66. Recherches sur la transformation de l'oxygène en ozone par l'effluve électrique en présence d'un gaz étranger, *Comptes rendus*, t. XCI, p. 762; 1880.

67. Sur la liquéfaction de l'ozone en présence de l'acide carbonique et sur sa couleur à l'état liquide, *Comptes rendus*, t. XCI, p. 815; 1880.

68. De la recherche des composés gazeux et de l'étude de quelques-unes de leurs propriétés à l'aide du spectroscope; acide perazotique, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 80; 1881.

69. Quelques faits pour servir à l'histoire de la nitrification, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 134; 1881.

70. Sur la rétrogradation produite par l'effluve électrique dans la transformation de l'oxygène en ozone, *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 646; 1882.

72. Sur l'acide perazotique, *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1111; 1882.

73. Sur la composition et l'équivalent en volume de l'acide perazotique, *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1306; 1882.

74. Sur la liquéfaction de l'ozone, *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1249; 1882.

75. Action des effluves électriques sur l'oxygène et l'azote en présence du chlore, *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 626; 1884.

76. Recherches sur l'ozone, *Annales de l'École Normale supérieure*, 3e série, t. I, p. 55; 1884.

77. Recherches sur l'acide perazotique, *Annales de l'École Normale supérieure*, 3e série, t. I, p. 103; 1884.

LISTE DES MÉMOIRES

Publiés en commun avec M. J. Margottet.

78. Sur la silice et les silicates de lithine, *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 686; 1881.

79. Recherches sur les phosphates cristallisés, *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 849; 1883.

80. Recherches sur quelques phosphates doubles, *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1142; 1883.

81. Sur une combinaison d'acide phosphorique et de silice, *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1052; 1883.

82. Sur le polymorphisme du phosphate de silice, *Comptes rendus*, t. XCIX, p. 789; 1884.

83. Sur les combinaisons de l'acide phosphorique avec l'acide titanique, le zircon et l'acide stannique, *Comptes rendus*, t. CII, p. 1018; 1886.

84. Sur un phosphate de silice hydraté, *Comptes rendus*, t. CIV, p. 111; 1887.

85. Sur les phophates de sesquioxyde de fer et d'alumine, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 135; 1888.

86. Sur la synthèse simultanée de l'eau et de l'acide chlorhydrique, *Comptes rendus*, t. CIX, p. 641; 1889.

LISTE DES MÉMOIRES

Publiés en commun avec M. A. Perrey.

87. Sur le rochage de l'or et de l'argent dans la vapeur de phosphore, *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1378; 1884.

88. Sur l'acide phosphorique anhydre, *Comptes rendus*, t. XCIX, p. 33; 1884.

89. Sur les oxychlorures d'aluminium, *Comptes rendus*, t. C, p. 1219; 1885.

90. Sur la volatilisation apparente du silicium à 440°, *Comptes rendus*, t. C, p. 1220; 1885.

91. Sur l'action minéralisatrice des sulfures alcalins. Reproduction de la cymophane, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 487; 1888.

92. Sur la reproduction de la phénacite et de l'émeraude, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1800; 1888.

93. Sur les combinaisons silicatées de la glucine, *Comptes rendus*, t. CVII, p. 786; 1888.

94. Sur la reproduction du zircon, *Comptes rendus*, t. CVII, p. 1000; 1888.

95. Sur la préparation et les propriétés de l'orthose ferrique, *Comptes rendus*, t. CVII, p. 1150; 1888.

96. Sur les silicoglucinates de soude, *Comptes rendus*, t. CX, p. 344; 1890.

97. Sur les combinaisons silicatées de la glucine, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XX.

98. Sur la cristallisation de l'aluminium et de la glucine dans les silicates, *Société minéralogique de Paris*, t. XIII, p. 147; 1890.

99. Sur diverses combinaisons silicatées des oxydes de cobalt et de zinc, de la magnésie et de la glucine, *Société minéralogique de Paris*, t. XIII, p. 141; 1890.

100. Sur la cristallisation de l'alumine et de quelques autres oxydes dans l'acide chlorhydrique, *Comptes rendus*, t. CX, p. 1038.

MÉMOIRE

Publié en commun avec M. L. Péan de Saint-Gilles.

101. Sur la reproduction des micas, *Comptes rendus*, t. CIV, p. 508; 1887.

16392 Paris. — Imprimerie de Gauthier-Villars et Fils, quai des Augustins, 55.